

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Устойчивость графена и материалов на его основе при механических и термических воздействиях

А.Е. Галашев, О.Р. Рахманова

Графен быстро стал не только приоритетным материалом для технологических приложений, но и объектом для испытаний новых фундаментальных идей в физике конденсированных состояний. Рассматриваются механические свойства графена и связанные с ними эффекты, открытые в последнее время усилиями экспериментаторов, теоретиков и специалистов в области компьютерного моделирования. Обсуждаются вопросы трансформации графена в другие формы с sp^2 -гибридизацией, устойчивости к деформациям растяжения и сжатия, модификации структуры ионным пучком, а также роль дефектов и рёбер нанолентов в формировании их электронных свойств, термической устойчивости графена и содержащих его композитов. Все рассматриваемые вопросы исключительно важны для применений графена в интегрированной электронике, термальных материалах и электромеханических устройствах.

PACS numbers: 61.48. – с, 65.80.Ck, 68.65.Pq, 72.80.Vp

DOI: 10.3367/UFNr.0184.201410c.1045

Содержание

1. Введение (1045).
2. Трансформация графена под влиянием механических и химических воздействий (1046).
 - 2.1. Получение трубок и скруток из графена. 2.2. Преобразование графена в фуллерен.
3. Механические свойства графена, его устойчивость к деформациям растяжения и сжатия (1049).
 - 3.1. Изменение электронных свойств графена при деформации решётки. 3.2. Прочность графена при растяжении и механизм его разрушения. 3.3. Устойчивость графена под влиянием сжимающих деформаций. 3.4. Исследование деформаций методом спектроскопии комбинационного рассеяния. 3.5. Влияние дефектов на механические свойства графена.
4. Модификация графена, контролируемая ионным пучком (1054).
 - 4.1. Создание дефектов в графене при его бомбардировании. 4.2. Обрезание графена ионными пучками. 4.3. Магнетизм, определяемый вакансионным комплексом в графене.
5. Физико-химические свойства рёбер графена (1057).
 - 5.1. Реакционная способность "зигзаг"-рёбер графена. 5.2. Адсорбция переходных металлов "зигзаг"-нанолентой. 5.3. Изменение транспортных свойств, пассивация и реконструкция рёбер графена.
6. Влияние температуры на прочность графена (1059).
 - 6.1. Определение температуры плавления графена. 6.2. Механические и энергетические свойства нанокompозитов. 6.3. Термическая

ская устойчивость графена и покрывающих его плёнок никеля и алюминия.

7. Заключение (1062).

Список литературы (1063).

1. Введение

Благодаря способности формирования sp^1 -, sp^2 - и sp^3 -связей углерод является одним из самых разносторонних химических элементов. При наличии окружающего давления углерод обычно принимает форму графита (наиболее устойчивая структура) или алмаза, но допускается вероятность существования и иных достаточно стабильных форм. Так, в течение последних лет было открыто много других структур.

Энергия связи между атомами углерода очень велика, например, энергия когезии алмаза равна $717 \text{ кДж моль}^{-1}$. Фазовый переход между различными стабильными фазами углерода связан с преодолением чрезвычайно высокого энергетического барьера. Другими словами, нужны очень большие температуры или давления, чтобы инициировать спонтанный фазовый переход от одной твёрдой фазы углерода к другой.

Кроме хорошо известных кристаллических форм углерода, т.е. графита и алмаза, существуют аморфные формы, такие как стеклообразный углерод и чёрный углерод. Одномерной (линейной) формой углерода является карбин с sp -гибридизацией. Оказалось возможным получить аморфный углерод в виде плёнки, имеющей смешанный тип гибридизации [1]. Тетраэдрическая плёнка углерода образуется в результате бомбардировки тяжёлыми ионами. Структура атомной связи в этой плёнке оказывается поразительно неупорядоченной и представляет собой смесь гибридизаций sp^1 , sp^2 и sp^3 . За счёт высокого содержания связей с sp^3 -гибридизацией такая плёнка приобретает алмазоподобные свойства. Тетраэдричес-

А.Е. Галашев, О.Р. Рахманова. Институт промышленной экологии УрО РАН,
ул. Софьи Ковалевской 20, 620990 Екатеринбург,
Российская Федерация
E-mail: galashev@ecko.uran.ru, rahmanova@ecko.uran.ru

Статья поступила 20 декабря 2013 г.,
после доработки 5 февраля 2014 г.

кая плёнка отличается высокими твёрдостью и износостойкостью, что позволяет ввиду оптической прозрачности такой плёнки применять её как защитное покрытие оптических волокон. Благодаря высокой энергии когезии и большой активационной энергии углеродный полиморфизм существует в широких областях метастабильных состояний. Графит, сжатый вдоль оси c давлением от 10 до 25 ГПа при комнатной температуре, способен удерживать сильно сжатую структуру. Однако при нагреве под высоким давлением графит переходит в алмаз кубического типа. Существовало мнение, что в результате сильного сдавливания графита появляется новая сверхтвёрдая фаза углерода [2–8]. Действительно, при давлениях от 10 до 25 ГПа наблюдались увеличение сопротивления [2] и оптической прозрачности [3, 4], уменьшение оптической отражаемости [5] и изменения в изображениях дифракции рентгеновских лучей [6–8]. Было предложено несколько гипотетических структур, чтобы объяснить эти особенности, например sp^2-sp^3 -алмазо-графитовые структуры [9], М-углерод [10], объёмноцентрированный четырёхугольный углерод (bct-C₄) [11] и W-углерод [12]. Однако все эти модели оказались неспособными отразить полный спектр экспериментальных данных. Вопрос о существовании сверхтвёрдой фазы углерода остаётся дискуссионным. Возможно, здесь имеет место фазовое превращение, так как с последующим увеличением давления до 40 ГПа и выше сжатый углерод трансформируется в аморфный углерод, на что указывают его спектры комбинационного рассеяния (КР) [13].

Были открыты также чисто углеродные молекулы — фуллерены: C₆₀ и C₇₀. Позднее удалось получить углеродные трубки и, наконец, графен.

В 2010 году А. Гейм и К. Новосёлов получили Нобелевскую премию по физике за эксперименты, проведённые с графеном, в которых они показали его необычные свойства, объясняемые квантовой физикой. Зонная структура идеального графена уникальна, так как в ней не появляется запрещённой зоны. В шести дираковских точках К происходит касание зоны с положительными значениями энергии, соответствующей электронным состояниям, и зоны с отрицательной энергией, характеризующей дырочные состояния. Вблизи этих точек энергетический спектр приобретает линейную зависимость от волнового вектора. Согласно характеристике энергетических зон графен, в зависимости от условий и примесей, может быть металлом или полупроводником. Это чрезвычайно хороший электрический и тепловой проводник. Графен является самым прочным из известных двумерных веществ и в то же время достаточно пластичным. Он практически непроницаем и почти полностью прозрачен. Благодаря своим характеристикам графен находит самое широкое применение.

Основным экспериментальным методом изучения механических свойств графена или фрагмента многослойного графена (стопки графеновых слоёв) является атомно-силовая микроскопия (АСМ). В работе [14] АСМ использовалась для изучения упругих свойств стопки графеновых слоёв (менее пяти) на подложке из диоксида кремния. Модуль Юнга графеновой стопки составил около 0,5 ТПа. Аналогичный эксперимент был проведён с монослоем графена [15], и его модуль Юнга составил порядка 1 ТПа.

Упругие свойства алмаза изучены экспериментально гораздо лучше, чем упругие свойства графена, но и для

алмаза разброс данных существенный (0,41–0,59 ТПа). Судя по всему, упругие свойства алмаза впервые были измерены в 1946 г. с использованием ультразвуковых методов [16, 17]. Позднее они были также измерены с помощью рентгеновской дифракции и точных акустических методов [18–20].

Механические и оптические свойства материала зависят от его размера и формы. Например, монокристаллические волокна имеют существенно более высокие жёсткость и предел прочности, по сравнению с таковыми сыпучих материалов, в связи с отсутствием дефектов роста. Сведения о разнообразных механических свойствах углеродных нанотрубок, фуллеренов и других замкнутых углеродных структур (капсуленов, торенов, барреленов и т.п.) и методах их получения, а также о поведении углерода при образовании конденсированных фаз приведены в обзорах [21–24] (см. также [25, 26]).

В настоящем обзоре мы ограничимся рассмотрением механических свойств графена, частично обсудим влияние дефектов на его свойства, представим результаты исследований структуры, рёбер графена и его устойчивости к нагреву и деформациям одноосного растяжения и сжатия. Приведём результаты недавних исследований термической устойчивости графена, покрытого плёнкой металла. Как правило, представленные в обзоре теоретические и расчётные исследования проводились с опорой (там, где это было возможно) на экспериментальные факты.

2. Трансформация графена под влиянием механических и химических воздействий

2.1. Получение трубок и скруток из графена

Графен обладает довольно гибкой и подвижной структурой и имеет тенденцию при определённых внешних условиях приобретать трёхмерную структуру. При этом происходит минимизация поверхностной энергии [27]. Если отношение длины образца графена к его ширине достаточно велико (узкая графеновая лента), то такая структура начинает самопроизвольно скручиваться [28]. Скручиваясь, графеновые ленты могут образовывать многослойные спиральные структуры [29, 30] с различными диаметрами [31, 32]. Ответственными за процессы скручивания, изгиба и поворота графена могут быть низкотемпературные ($T < 100$ К) флуктуации [33] и внутренняя нестабильность структуры [34].

Существуют исследования, посвящённые преобразованию графеновых лент в нанотрубки посредством ограниченной полимеризации полициклических ароматических углеводородов [35, 36]. Экспериментально графеновые трубки получают скручиванием графеновой ленты, находящейся внутри углеродной трубки большего диаметра [37]. В этом случае можно получать внутренние трубки с заданной хиральностью. Теоретическая модель [38] предполагает, что графеновые ленты, находящиеся внутри нанотрубки большего диаметра, вследствие внешних геометрических ограничений будут формировать спиральные структуры. К такому же результату приводит квантово-химическое моделирование [37], согласно которому графеновая лента, полностью заключённая в нанотрубку, самопроизвольно сворачивается по спирали. Процесс сворачивания инициируется образованием связей между поверхностью трубки и краями лен-

ты. При этом создаётся крутящий момент. Сворачивание продолжается до формирования законченной трубки. Свойства полученной из графена бездефектной углеродной трубки, находящейся под действием растяжения, анализировались в рамках молекулярно-динамической (МД) модели [39]. С увеличением угла хиральности наблюдалось монотонное возрастание силы растяжения и деформации разрушения.

Графеновые скрутки, в отличие от нанотрубок, имеют топологически открытую структуру, что в совокупности с уникальными механическими и электронными свойствами скруток, наследуемыми от графенового листа [40, 41], открывает широкие перспективы их применения. Предполагается использовать скрутки в качестве среды для хранения водорода [42], водных и ионных каналов [43], наносоленоидов [44].

Однако провести скручивание изолированного листа графена достаточно проблематично. Его внутренняя энергия упругости, которая всегда направлена на сохранение плоской формы, создаёт энергетический барьер для структурного перехода. И только тогда, когда в систему вводится наностержень, например из железа, скручивание становится возможным (рис. 1) [27]. Ван-дер-ваальсово взаимодействие между графеном и железным наностержнем помогает преодолеть энергетический барьер и создаёт силу притяжения, приводящую к соприкосновению железного стержня с графеновой лентой в процессе скручивания. При этом образуется трёхмерная структура ядро – многослойная оболочка. Если стержень первоначально расположен в середине ленты [45], то в результате скручивания формируется узелковая структура с двойными стенками. В случае, когда два наностержня из никеля помещаются на разных концах ленты, получается штангоподобная структура. Согласно [27, 45] процесс скручивания графена на металлическом стержне необратим. Это, по мнению авторов [27, 45], порождает идею о метастабильности графена.

Скрученная графеновая структура может быть получена химическими способами [46]. Структура углеродных скруток с различными диаметрами и хиральностью исследовалась экспериментально в зависимости от раз-

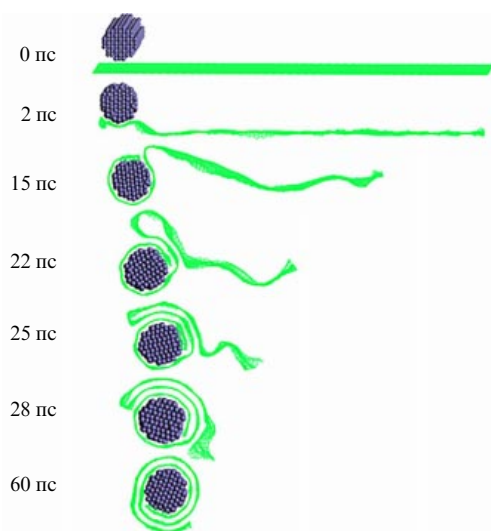


Рис. 1. Динамика спонтанного самопроизвольного скручивания графеновой ленты на Fe-нанопроводе [27].

мера листа и направления скручивания [47, 48]. Скручивание графена изучалось также с помощью МД-моделирования [49, 50], в котором скручивание инициировалось углеродной нанотрубкой с образованием композита трубка/скрутка – ядро/оболочка (рис. 2). Характер этого процесса определяется энергиями взаимодействия трубка – графен и графен – графен. Успешность процесса формирования скрутки в значительной степени зависит от диаметра d трубки. Только в случае довольно большого значения d трубка может помочь графену преодолеть энергетический барьер. Такая структура остаётся устойчивой по меньшей мере в течение 500 пс при $T = 300$ К. Вследствие сильной адгезии между графеном и трубкой разделить такую структуру на исходные составные части достаточно сложно.

Контролируемое допирование водородом позволяет получить графен с хорошо настраиваемыми свойствами [51]. В результате присоединения атомов водорода к углероду sp^2 -структура графенового листа заменяется sp^3 -структурой. Другими словами, двумерная атомная структура чистого графена переходит в локальную трёхмерную структуру вокруг каждого абсорбированного атома водорода [52]. Получать такие структуры можно как в макромасштабах, так и в микромасштабах [53].

В МД-расчёте исследовалась возможность спонтанного скручивания квадратного графенового листа, частично допированного водородом [54]. В зависимости от отношения длины L_H области, обогащённой атомами водорода, к её ширине W_H можно получить три разных результата: частичное скручивание водородсодержащей части графена, полное скручивание всего листа или нерегулярную наноструктуру. Последняя появляется в результате скручивания, производимого с трёх сторон. Допированный водородом графеновый лист образует устойчивую при $T = 300$ К скрутку, если выполняется соотношение $0,4 \leq L_H/W_H \leq 0,6$ (рис. 3) [54].

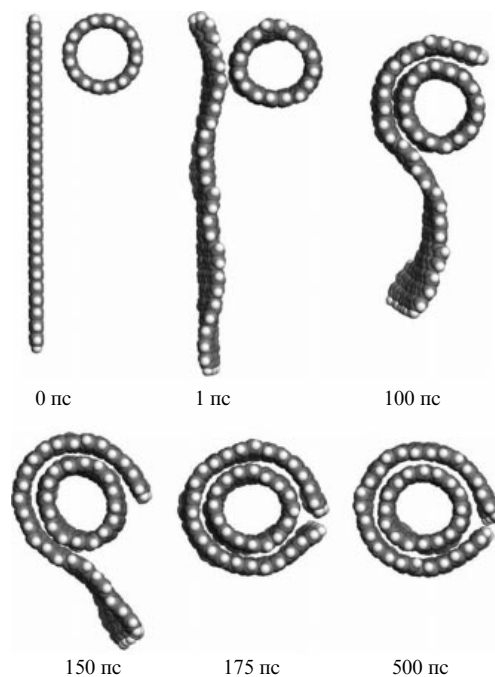


Рис. 2. Самопроизвольное скручивание графеновой ленты на углеродной нанотрубке [49].

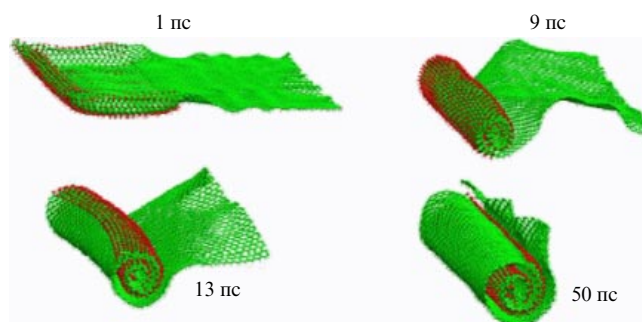


Рис. 3. Полное скручивание графенового листа, частично допированного водородом ($L_H/W_H = 0,4$) [54].

Графеновые пластинки различной формы со значительным ван-дер-ваальсовым взаимодействием между слоями также способны самопроизвольно образовывать большие объёмные структуры [55, 56]. Отдельные пластинки (графеновые хлопья) с высокой эластичностью могут сворачиваться в наноскрутки под воздействием определённых газов и спиртов [57, 58].

Складывание четырёх графеновых пластинок, взаимодействующих с нанокляпями воды, изучалось в МД-модели (рис. 4) [59]. К определённому моменту времени (50 пс) графеновые лепестки полностью закрывались. При этом формировалась нанокляпсула, содержащая внутри молекулы воды. Определённые в расчётах *ab initio* [59] энергии первоначальной (открытой) и конечной (закрытой) структур, внутри которых находятся молекулы воды, составляют $-150,3$ и $-913,56$ кДж моль $^{-1}$ соответственно. Это характеризует водно-графеновую скрутку как более устойчивое образование по сравнению с нанокляпями воды с раскрытыми лепестками [59]. При наличии SiO_2 -подложки сильное взаимодействие между графеновыми лепестками и подложкой не позволило графену создать закрытую структуру. Кроме того, SiO_2 более гидрофилен, чем графен. По этой причине расширяющаяся водная нанокляпка, которая стремится покрыть поверхность SiO_2 , не допускает скручивания графена. Однако когда между графеном и подложкой расположен слой изопропилового спирта, его молекулы экранируют сильное взаимодействие между графеном и SiO_2 . Взаимодействие между графеном и водой при этом не ослабляется. Это позволяет графеновым лепесткам закрыться. Причём управляющими параметрами при формировании объёмной структуры являются геометрия плоской графеновой структуры и размеры водной нанокляпки и подложки.

Скручивание графена также было получено на основе МД-моделирования двух прямоугольных пластин, соединённых узкой графеновой лентой, в центр которой помещалась нанокляпка воды [60]. По истечении 250 пс (при $T = 300$ К) пластины складывались в объёмную

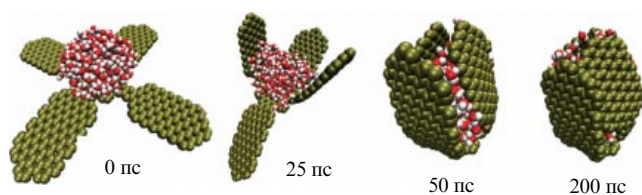


Рис. 4. Динамика скручивания прямоугольных графеновых пластин, взаимодействующих с нанокляпями воды [59].

структуру, заключающую в себе каплю воды. Когда температура поднималась до $T = 400$ К, подвижность водной капли возрастала, пластинки сжимались и молекулы воды выдавливались наружу, оставаясь на поверхности. Форму скрутки можно было регулировать, изменяя размер капли. Когда капля содержала 10000 молекул, лента, скручиваясь, формировала многослойную структуру, подобную многостеночной нанотрубке, заполненной водой.

Таким образом, компьютерный эксперимент показал способность капли воды активировать и направлять процесс скручивания графена в одну из объёмных наноструктур: капсулу, узелок, кольцо или слоистую структуру [60].

2.2. Преобразование графена в фуллерен

Графен — это идеальная структура для формирования на его основе фуллерена, который состоит из конечного числа sp^2 -атомов углерода и не имеет открытых краёв. Трансформация графен — фуллерен продемонстрирована в МД-модели [61, 62]. При температурах 3000–3500 К сворачивание графеновой плёнки (100–700 атомов) в фуллерен происходит за несколько наносекунд. Образование структур C_{60} и C_{70} из графита в вакууме экспериментально зафиксировано при воздействии электронного пучка с энергией 10 кэВ [63].

Показано [64], что под воздействием более мощного электронного пучка (80 кэВ) лист графена может приобретать сферическую форму. Высокая энергия пучка вызывает фрагментацию больших участков графена в малые хлопьяподобные структуры. В конечном итоге из этих структур образуются фуллерены. Потеря атомов углерода на краях графена является ключевым моментом в процессе формирования фуллерена [65, 66]. Воздействие высокоэнергетических электронных пучков дестабилизирует краевую структуру графена из-за потери атомов на краях и возникновения большого числа оборванных связей.

Процесс трансформации графена в фуллерен детально может быть исследован на основе квантово-химической модели [64] (рис. 5). Формирование пятиугольных колец на краях и последующее сворачивание пластинки являются энергетически выгодным процессом. Атомы

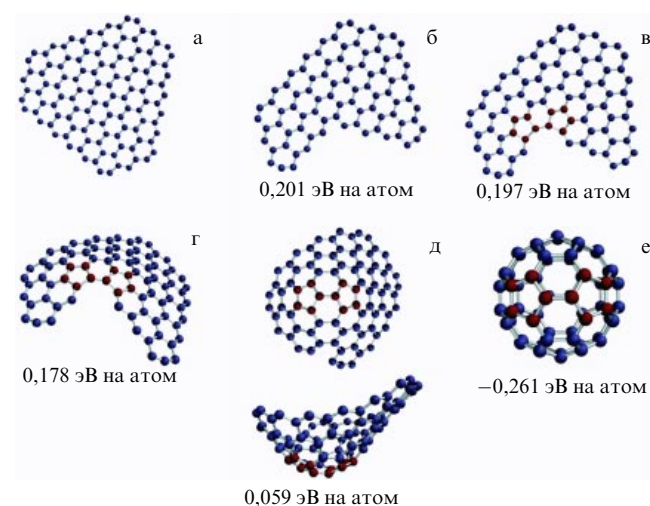


Рис. 5. Стадии процесса формирования фуллерена из графеновой пластинки [64].

углерода с недостающими связями подводятся друг к другу, тем самым инициируется формирование новых С–С-связей между ними. Вновь образованные связи приводят к закручиванию краёв, создавая стабилизирующий эффект (рис. 5г). Такая чашеподобная структура может продолжать сворачиваться, теряя атомы углерода. В ней формируются пятиугольники. Скручивание продолжается до тех пор, пока не образуется завершённая структура.

Следует отметить, что для полного сворачивания графена в фуллерен важен первоначальный размер графеновой пластинки. Если пластина слишком велика, то значительная энергия будет затрачена на удаление краёв. Травление краёв останавливается только тогда, когда при формировании фуллерена пластинка достигнет определённого размера, задаваемого термодинамическими условиями химического равновесия. Однако если пластинка слишком мала (менее 60 атомов С), то при скручивании будет происходить сильное натяжение С–С-связей, что может привести к разрушению пятиугольных колец. Оптимальное число атомов углерода для формирования фуллерена — 60–100.

Ещё одним инструментом воздействия на графен при формировании фуллерена является температура [67]. МД-расчёты показали, что трансформация графена в фуллерен под воздействием температуры 2700–3500 К начинается с обрыва С–С-связей, находящихся ближе к краю графенового листа. Постепенная перестройка краевой структуры длится до тех пор, пока плоский лист, содержащий 96 или 384 атома углерода, не начнёт трансформироваться в чашу. В такой структуре довольно быстро происходит замыкание краёв с образованием закрытой структуры, т.е. фуллерена. Энергия активации этого процесса составляет около 4 эВ. При $T = 2500$ К среднее время скручивания графена C_{384} в 3–4 раза больше, чем для графена C_{96} .

Каталитической движущей силой процесса могут быть кластеры Ni (рис. 6) [67]. Технологически возможно изготовить металлический кластер из определённого числа атомов (в том числе из атомов разных элементов)

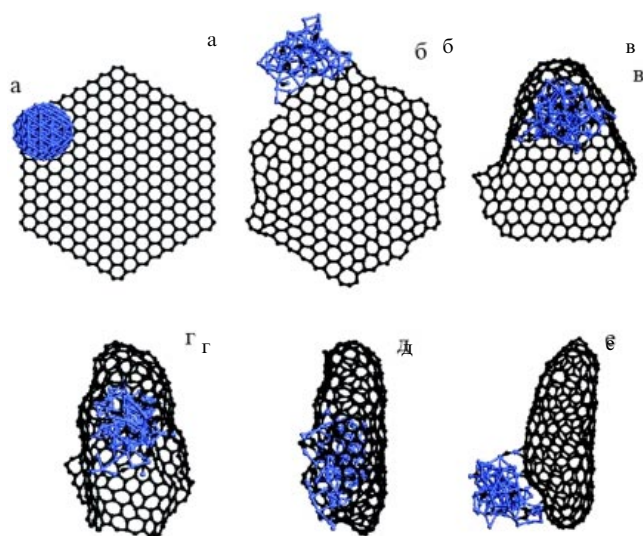


Рис. 6. Структуры, полученные в результате МД-моделирования трансформации графеновой пластинки C_{384} в фуллерен в присутствии кластера Ni_{79} при $T = 2500$ К для моментов времени: (а) 0, (б) 3 нс, (в) 6,6 нс, (г) 6,8 нс, (д) 7,0 нс, (е) 11,5 нс [67].

и поместить его на графеновую плёнку нужного размера [68]. В присутствии кластера Ni (содержащего 13 или 79 атомов, в зависимости от размера графеновой пластинки) температура скручивания снижается до 2000–3000 К. Кластер перемещается по краям графена с постоянной диффузией атомов углерода на кластер и обратно. Этот процесс продолжается до тех пор, пока графен не трансформируется в чашеподобную структуру и не захлопнется вокруг кластера. При этом кластер Ni может либо остаться внутри фуллереновой оболочки, либо выйти из неё. Энергия активации такого процесса для системы $C_{384} + Ni_{79}$ составляет 1,5 эВ, что значительно меньше, чем при отсутствии катализатора на графене.

3. Механические свойства графена, его устойчивость к деформациям растяжения и сжатия

3.1. Изменение электронных свойств графена при деформации решётки

Графен является очень прочным, сильно растягиваемым материалом. Наряду с другими механическими свойствами графена исследуется его устойчивость к упругим деформациям. Создание упругих деформаций рассматривается как перспективный способ модификации свойств наноматериалов [69]. Значительное изменение межатомных расстояний и симметрии кристаллической решётки при больших упругих деформациях может привести к появлению необычных механических, тепловых, оптических, электрических, магнитных и других свойств материалов. Например, теплопроводность графена и углеродных нанотрубок монотонно уменьшается с возрастанием растягивающего напряжения [70, 71]. Оптическая проводимость графена также очень чувствительна к приложенному напряжению [72, 73]. Одноосное растяжение даёт красный сдвиг G-линии (расщепляя её надвое) и 2D-линии в спектре комбинационного рассеяния графена¹ [74].

Электронные свойства графена зависят от его двумерной структуры и свойств её полной симметрии. Решётка состоит из двух треугольных подрешёток, поэтому электронный спектр графена характеризуется двумя ветвями, которые касаются друг друга в так называемых точках Дирака, т.е. в двух неэквивалентных точках K и K', расположенных в углах гексагональной первой зоны Бриллюэна².

Ключевым вопросом является влияние примесей на электронные свойства графена [75], понимание этих эффектов важно для дальнейшего технологического развития. Другим способом модификации электронных свойств является создание напряжений в решётке. Наличие деформаций может оказывать значительное влияние на функционирование электронных устройств.

Графен вследствие своей низкой размерности имеет замечательные механические свойства. В частности, вычисления *ab initio* и эксперименты показали, что в однослойном графене могут поддерживаться значительные

¹ Пояснение к происхождению этих линий дано в разделе 3.4.

² Зона Бриллюэна определяется как отображение ячейки Вигнера–Зейца кристалла в обратном пространстве. Определённые точки высокой симметрии в зоне Бриллюэна получили специальные обозначения.

(до 20 %) упругие деформации [76, 77]. Одноосная деформация инициирует модификацию электронных ветвей, а следовательно, и коллективные электронные возбуждения (плазмоны) [78]. Эффекты локального поля позволяют включить в рассмотрение все процессы рассеяния с произвольно низкой длиной волны, т.е. позволяют учесть дискретную природу кристаллической решётки. Индуцированное одноосной деформацией решётки сжатие валентной ветви и ветви проводимости графена рассмотрено в работе [78].

3.2. Прочность графена при растяжении и механизм его разрушения

В МД-модели [79] с использованием эмпирического потенциала межатомного взаимодействия REBO (Reactive Empirical Bond Order) [80] выполнено моделирование одноосного растяжения графена вдоль различных хиральных направлений. Хиральное направление находилось в диапазоне углов $0 < \alpha < 30^\circ$, для "зигзаг"-направления $\alpha = 0$, шаг деформации $\Delta\epsilon = 0,002$. Возрастающие зависимости потенциальной энергии напряжения решётки от произведённой деформации имеют резкий спад, соответствующий разрыву листа графена. Причём при увеличении угла α сброс напряжения сдвигается в сторону меньших ϵ .

Зависимость предельных деформации и напряжения от хирального угла α показана на рис. 7. Деформация разрушения изменяется значительно, от 0,178 до 0,283, в то время как изменение разрушающего напряжения не так велико (от 30,5 до 35,6 Н м⁻¹). Максимальных значений параметры разрушения достигают в "зигзаг"-направлении ($\alpha = 0$), а минимальных — в направлении "кресло" ($\alpha = 30^\circ$). Экспериментально установленные значения этих параметров (0,25 и 42 Н м⁻¹ соответственно) получены для подвешенных листов графена при изотропной деформации [81].

Более грубое моделирование разрушения графена при одноосном растяжении проведено с применением элементов квантово-химического расчёта [82], в котором сила деформации F_i определялась как градиент полной энергии системы по механо-химической i -й координате. Исследовалась система из 88 атомов при шаге деформации $\Delta\epsilon = 0,008-0,009$. Один из концов объекта был жёстко закреплён, а противоположный ему перемещался. Растяжение производилось в направлениях

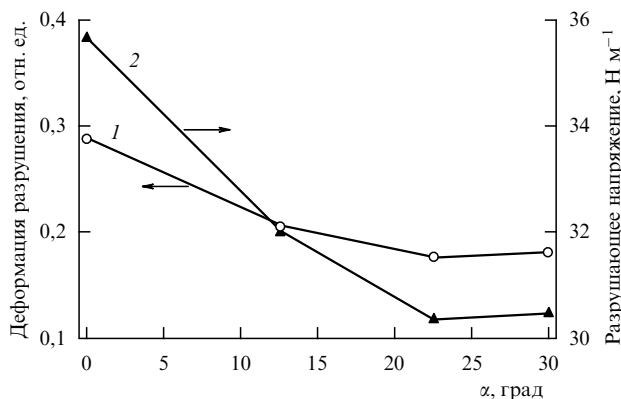


Рис. 7. Деформация (1) и напряжение (2), разрушающие листы графена под одноосным растяжением вдоль различных хиральных направлений [79].

как "зигзаг", так и "кресло". Окончательная деформация рассчитывалась с использованием линейной связи между F и ϵ , устанавливаемой через закон Гука. И в том и другом случае было получено одинаковое значение деформации разрушения: $\epsilon_{cr} = 0,123$, что значительно меньше, чем предельные значения ϵ , определённые в работах [79, 81]. Сильно расходились также соотношения между напряжениями разрушения в направлениях "зигзаг" и "кресло": 1,53 [82] и 1,16 [79].

Чаще всего разрушение материала происходит вследствие образования и развития трещин. Именно такой подход продемонстрирован в работе [83], где рассматривается рост трещин в дискретной атомистической модели графена в сопоставлении с таковым в континуальном механическом приближении. Модель включала в себя 728 атомов углерода, взаимодействие между которыми описывается потенциалом Терсоффа–Бреннера [84]. Расчёты выполнены для случаев трещин с бесконечной и конечной длиной. Образование трещины инициировалось обрывом связей между цепочками атомов. Коэффициент W высвобождения энергии упругой деформации рассчитывался двумя способами. Первый способ — метод глобальной энергии — основывается на определении полной потенциальной энергии двух листов графена с различной длиной центральных трещин ($2a$ и $2a + 2\Delta a$), так что коэффициент W выражался как

$$W = -\frac{U_{2a+2\Delta a} - U_{2a}}{2\Delta ah}, \quad (1)$$

где U_{2a} и $U_{2a+2\Delta a}$ — полные потенциальные энергии листов графена в деформационных состояниях, полученных в дискретной атомистической модели, Δa — равновесное межатомное расстояние в x -направлении (вдоль трещины), h — толщина графенового листа.

Во втором способе — методе локальной силы — определяется виртуальная работа, которая требуется, чтобы предотвратить распространение трещины. Здесь не нужно вычислять полную потенциальную энергию. Этот, наиболее быстрый, способ может быть применён для больших атомных систем, так как в вычислениях учитываются только соседние атомы вблизи вершины трещины. Тогда механизм разрушения может быть представлен двумя основными деформационными модами: I и II. Мода растяжения I описывает относительные смещения между соответствующими парами, атомы которых расположены симметрично относительно нормали к поверхности трещины. Мода скольжения II отражает скольжение, производя антисимметричное разделение атомов посредством тангенциальных (к поверхности трещины) смещений. Линейное упругое решение (u_x , u_y) для полей смещений в окрестности вершины трещины в модах I и II приведено в работе [83]. Коэффициенты высвобождения энергии W_I и W_{II} в модах I и II выражаются в виде

$$W_I = \frac{1}{2\Delta ah} F_y(v^+ - v^-), \quad (2)$$

$$W_{II} = \frac{1}{2\Delta ah} [F_x(u^+ - u^-) + F_y(v^+ - v^-)], \quad (3)$$

где F_x и F_y — межатомные силы, действующие на i -й атом в x - и y -направлениях соответственно со стороны атомов, находящихся вблизи трещины длиной $2a$; u^+ , u^- , v^+ , v^- — открывающие трещину смещения в x - и y -на-

Таблица 1. Численные результаты [83] для величины W/σ_0^2 , определённой в модели графена с трещиной бесконечной длины

$W/\sigma_0^2, 10^{-20}$ Дж Па ⁻² , для трещины в графене			
Длина, нм	Атомистическое моделирование		ЛУМР
	Метод глобальной энергии	Метод локальной силы	
1,005	0,259	0,252	0,283
2,009	0,498	0,482	0,510
3,014	0,753	0,726	0,769
4,018	1,029	0,992	1,037
5,023	1,342	1,294	1,354
6,027	1,708	1,647	1,688

правлениях i -го и j -го атомов, находящихся в окрестности трещины длиной $2a + 2\Delta a$. Для того чтобы получить значение виртуальной работы, необходимо выполнить расчёты с использованием двух конфигураций. В первом расчёте воссоздаётся деформация расширения трещины, а во втором — сдвиг вдоль трещины.

В качестве примера в табл. 1 приведены значения параметров разрушения для трещины бесконечной длины. Видно хорошее согласие значений W/σ_0^2 , определённых первым и вторым способами. Здесь $\sigma_0 = F_0/A$, где F_0 — приложенная к системе внешняя сила, вычисляемая по предписанному сеткой смещениям, A — площадь поперечного сечения графенового листа. Кроме того, параметр W/σ_0^2 , рассчитанный в атомистической дискретной модели, согласуется с аналогичной величиной, определённой по методу линейной упругой механики разрушения (ЛУМР). Это показывает применимость ЛУМР для описания распространения трещин в ковалентно-связанных наноматериалах, а атомистическое приближение даёт адекватную информацию о механизмах их разрушения.

Модуль Юнга Y графена был измерен с помощью АСМ. Графен подвергался внешней деформации, и записывалось соотношение между силой и смещением [81]. Измеренный в этом эксперименте модуль Юнга составил $1,0 \pm 0,1$ ТПа. Обычным методом установления величины Y является определение наклона зависимости напряжения от создающей его деформации [85–87]. В основном подобным образом определялся модуль Юнга и для углеродных нанотрубок (УНТ). Однако в эксперименте [88] был применён другой подход: величина Y устанавливалась по наблюдению за тепловыми колебаниями вблизи вершины УНТ с использованием трансмиссионного электронного микроскопа (ТЭМ). По неизвестной причине такая техника не применялась для определения модуля Юнга в графене. Величина Y для графена была получена путём исследования тепловых флуктуаций в молекулярно-динамическом расчёте [89] с межатомным потенциалом REBO [80]. Средний квадрат смещения (СКС) атомов в графене связан с акустической фононной модой, имеющей параболическую дисперсию $\omega = \beta k^2$.

Предположим, что лист графена квадратной формы со стороной L образует плоскость xy . Тогда уравнение для колебаний в z -направлении приобретает вид [90]

$$\rho \frac{\partial^2 z}{\partial t^2} + \frac{Q}{h} \Delta^2 z = 0, \quad (4)$$

где $Q = (1/12) Y h^3 / (1 - \mu^2)$, Δ — двумерный лапласиан, ρ — плотность графена, μ — коэффициент Пуассона, h — толщина листа графена.

Решение уравнения (4) при фиксированных граничных условиях в x -направлении и периодических граничных условиях в y -направлении имеет вид

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

$$z_n(t, x, y) = u_n \sin(k_1 x) \cos(k_2 y) \cos(\omega_n t), \quad (5)$$

где $k_1 = \pi n_1 / L$, $k_2 = 2\pi n_2 / L$, $\mathbf{k} = k_1 \mathbf{e}_x + k_2 \mathbf{e}_y$, $\mathbf{e}_x$, $\mathbf{e}_y$ — базисные орты.

Используя эти собственные значения для СКС n -й моды фонона в плоскости (x, y) , получаем [91]

$$r_n^2(x, y) = 4k_B T \frac{12(1 - \mu^2)}{Y h^3 L^2} \frac{1}{k_n} [\sin(k_1 x) \cos(k_2 y)]^2. \quad (6)$$

В условиях теплового равновесия при температуре T все моды являются независимыми и дают некогерентный вклад в СКС. Поэтому для СКС можно получить упрощённое выражение [89]:

$$\langle r^2 \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \langle r_n^2 \rangle = 0,31 \frac{(1 - \mu^2) L^2}{h^3} \frac{k_B T}{Y}. \quad (7)$$

Отсюда, полагая для графена $\mu = 0,17$ [92, 93], имеем

$$Y = 0,3 \frac{L^2}{h^3} \frac{k_B T}{\langle r^2 \rangle}. \quad (8)$$

С использованием выражения (8) в работе [89] получена размерная зависимость величины Y для квадратного листа графена. Значение Y возрастает от 0,7 до 1,1 ТПа при увеличении ребра графенового листа от 1 до 4 нм и с небольшими колебаниями сохраняется при дальнейшем увеличении размера листа. В температурном диапазоне 100–500 К наблюдается 15%-ное возрастание Y . Однако при $T > 500$ К происходит быстрое уменьшение Y , которое связано со значительным увеличением СКС в z -направлении, а следовательно, с возрастанием суммарного СКС. По мнению авторов работы [89], этот метод определения Y даёт корректные значения модуля Юнга только в диапазоне температур $100 \leq T \leq 500$ К. В работе [89] также исследовано влияние изотопного состава графена на значение модуля Y . Для этого изотоп ^{14}C случайным образом вводился в чистую ^{12}C -систему. Показано, что при изменении концентрации изотопа ^{14}C до 5 % модуль Y изменяется в узких пределах ($1,05 < Y < 1,1$ ТПа). Однако при увеличении концентрации ^{14}C до 20 % значение Y уменьшилось на 15 %. Такое поведение Y противоположно поведению теплопроводности графена при изменении его изотопного состава. Так, при изотопном беспорядке до 5 % теплопроводность графена могла уменьшиться на величину до 40 % [94, 95], в то время как дальнейшее увеличение концентрации изотопа ^{14}C не приводило к существенному изменению теплопроводности.

3.3. Устойчивость графена под влиянием сжимающих деформаций

На основе МД-моделирования была изучена сильная пластическая деформация сжатия в направлениях "зиг-

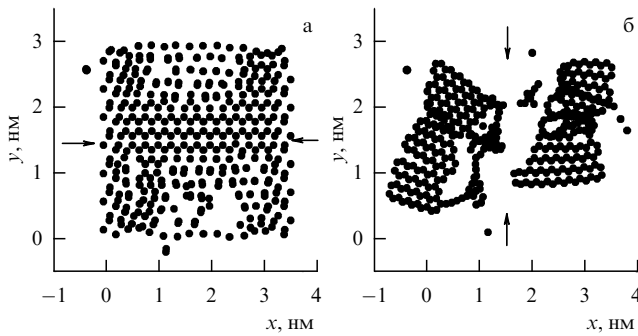


Рис. 8. Проекция листа графена на плоскость xy при его сжатии вдоль направлений (а) "зигзаг" и (б) "кресло" при относительных деформациях сжатия 0,3469 и 0,3929 соответственно. Стрелки показывают вид деформации [96].

заг" и "кресло" графенового листа без подложки [96]. Выявлено принципиально разное поведение листа графена при этих деформациях. Сжатие вдоль "зигзаг"-направления ослабляет края листа, параллельные этому направлению, вследствие локального разрушения ячеистой гексагональной структуры вдоль нижнего и верхнего рёбер листа. В конечном итоге, после проведения 59 актов сжатия на величину $\varepsilon = 0,0058$, лист графена сохранил свою целостность, потеряв при этом лишь небольшое число атомов С (рис. 8а). Дефектная ячеистая гексагональная структура сохранилась в виде Н-формы. Лист графена не способен выдерживать столь же сильные напряжения сжатия в направлении "кресло".

Под действием сжатия вдоль "зигзаг"-направления атомы начинают выходить из листа в вертикальном (по оси z) направлении уже при относительных деформациях $\varepsilon = 0,0235$, а при сжатии вдоль направления "кресло" — при $\varepsilon = 0,0266$. Дальнейшее сдавливание листа приводит к увеличению числа атомных перемещений в z -направлении. Также увеличиваются пути, проходимые атомами в этом направлении.

Сжатие листа графена в направлении "кресло" уже при небольших деформациях создаёт трещины вдоль "зигзаг"-направления. Затем благодаря этим трещинам формируются извилистые каналы в направлении "кресло", отдельные фрагменты графенового листа разворачиваются и сдвигаются. При этом происходит расширение одного из образовавшихся каналов. Развёрнутые левая и правая части листа скользят вдоль этого канала, вследствие чего лист окончательно разрывается (рис. 8б). Различие в напряжениях атомных рядов графенового листа в этом случае более чем на порядок уступает таковому в случае сжатия листа вдоль "зигзаг"-направления.

3.4. Исследование деформаций методом спектроскопии комбинационного рассеяния

Большое значение в приложениях, связанных с однослойным графеном, имеет его механический отклик на различные нагрузки. Работы в этой области имеют в основном теоретический характер. Экспериментальные исследования, как правило, ограничиваются изучением изгиба отдельных хлопьев графена в воздухе или их растяжением до достижения относительной деформации $\approx 1\%$ при применении пластиковых подложек. Используя консольную балку, можно подвергнуть одно-

слойный графен осевому сжатию различной степени. Устойчивость хлопьев графена различной геометрии к сжатию изучена в работе [97]. Во всех случаях механический отклик контролировался по сдвигу G- или 2D-фононов графена в спектре комбинационного рассеяния. Результаты показывают, что графен, встроенный в пластиковую балку, демонстрирует сжатие порядка 0,5–0,7%, а иногда более чем 1%.

Одним из способов распознавания того, насколько эффективно материал справляется с приложенными напряжениями или деформациями, является исследование его фононных частот при нагрузке. Спектроскопия комбинационного рассеяния (рамановская спектроскопия) зарекомендовала себя как успешный инструмент в мониторинге фононов для широкого класса материалов, находящихся под действием одноосного напряжения [98] или гидростатического давления [99]. Под действием растягивающей нагрузки наблюдается смягчение фононов, а под действием сжатия — напротив, их ужесточение. Вообще говоря, в графитовых материалах (таких как поликристаллический CF) на конечную деформацию оказывают влияние не только растягивающие (сжимающие) напряжения, но и некоторые механизмы вращения и проскальзывания кристаллитов, которые не изменяют фононной частоты [98].

Недавно развитый метод получения графена посредством механического расщепления графита [100] даёт возможность изучения рамановских сдвигов полос как G-мод, так и 2D-мод [101] при растягивающей или сжимающей нагрузке на молекулярном уровне [102–104]. Это важно не только для выявления сверхпрочности и жёсткости графена, но и для того, чтобы связать его поведение с механической деформацией других графитовых структур, таких как объёмный графит, углеродные нанотрубки и CF. G-пик соответствует двойному вырождению E_{2g} -фонона в центре зоны Бриллюэна. D-пик, который обусловлен модами "дыхания" sp^2 -колец, требует для своей активации наличия дефекта [101, 103]. Этот пик, обязанный своим происхождением поперечным оптическим фононам около точки К зоны Бриллюэна [99, 105], активируется сдвоенным резонансом [106] и имеет сильную дисперсию в точке К [107]. 2D-пик, который представляет собой пик второго порядка, формирующийся из D-пика, является единственным пиком в монослойном графене, но уже в двухслойном графене он расщепляется на четыре пика, отражая тем самым эволюцию зонной структуры [101]. Так как 2D-пик появляется в ходе процесса, в котором момент сохраняется вследствие участия в этом процессе двух фононов с противоположными волновыми векторами, он не требует наличия дефектов для своей активации и поэтому существует всегда. Действительно, в высококачественном многослойном графене обнаруживаются G- и 2D-пики, но отсутствует D-пик [101]. Выполнено большое число работ, в которых прослеживалось поведение этих пиков при приложении к графену деформаций разной величины [102–104, 108].

Вследствие наличия тонкой однослойной структуры одноосная деформация может сильно изменить электронные и оптические свойства графена. Поскольку графен имеет две углеродные подрешетки, которые по-разному ведут себя при одноосной деформации, становится возможным управлять запрещённой зоной благодаря нарушению симметрии подрешёток [109–111].

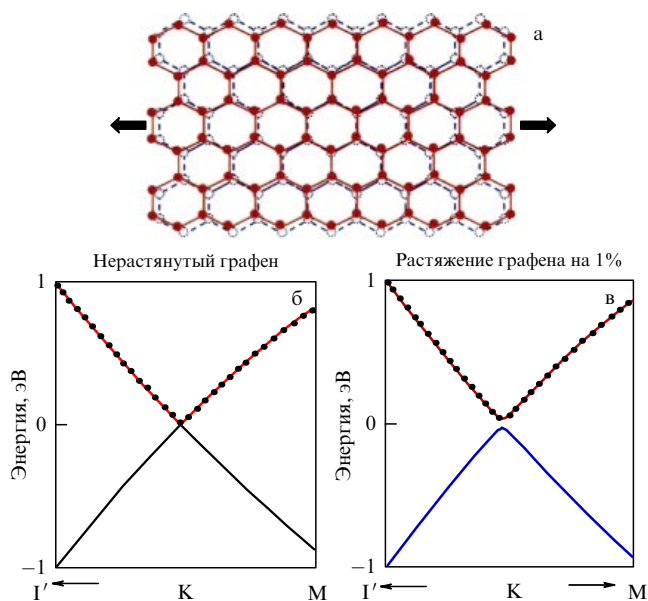


Рис. 9. (а) Схематическое представление воздействия одноосной деформации растяжения на фрагмент графена. Деформированная решётка показана сплошной линией, а недеформированная исходная — штриховой линией. (б) Рассчитанная вдоль $I'-K-M$ -направления зонная структура недеформированного графена. (в) То же, что и на рис. б, но для графена с 1%-ной деформацией. В зонной структуре растянутого графена видно появление запрещённой зоны [112].

Например, открытие запрещённой зоны предсказано для роста графена на гексагональной подложке из нитрида бора из-за нарушения эквивалентности подрешёток [111]. В работе [112] листы графена, осаждённые на гибкую полиэтиленовую подложку, подвергались одноосному растяжению (с деформацией до $\approx 0,8\%$). Для изучения воздействия деформации на однослойный и трёхслойный графен использовалась спектроскопия комбинационного рассеяния. Значительные красные сдвиги 2D-пика ($-27,8\text{ см}^{-1}$ на 1% деформации) и G-пика ($-14,2\text{ см}^{-1}$ на 1% деформации) наблюдались для однослойного графена под воздействием одноосной деформации растяжения. Результаты моделирования на основе теории функционала плотности показали, что при этом происходит раскрытие запрещённой зоны в точке К зоны Брлюэна на величину 300 мэВ при 1%-ной деформации (рис. 9). Этот эффект может быть использован для изготовления различных устройств, основанных на изменении свойств графена.

3.5. Влияние дефектов на механические свойства графена

Рассмотрим теперь дефекты в графене в виде имплантированных в вакансии атомов азота, возвышающихся над поверхностью графена [113]. Исходный лист графена содержал 588 атомов. Ковалентные C–C-связи формировались с помощью потенциала REBO [80], а C–N-связи — с применением потенциала Терсоффа [68, 114]. Размещение атомов N по вакансиям в графене проводилось как регулярным, так и случайным образом. Модули Юнга определялись по наклону линейных участков зависимости напряжения от деформации растяжения $\sigma(\epsilon)$ при шаге $\Delta\epsilon = 0,004$. Напряжения, создаваемые силами "зигзаг"-направления, всегда резко уменьша-

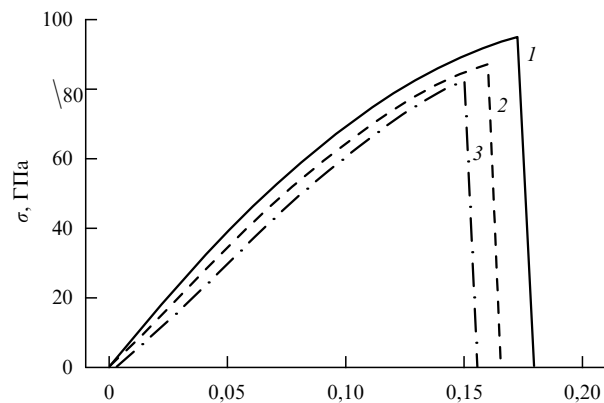


Рис. 10. Кривые напряжение–деформация для графена, содержащего однородно распределённые атомы азота в количестве: 0 (1), 1% (2), 4% (3) [113].

лись, когда деформация достигала критической величины и лист графена практически разрывался.

Примеры кривых напряжение–деформация для графена, содержащего однородно распределённые атомы азота, приведены на рис. 10. Вычисленные предельные растягивающие напряжения и модули Юнга в случаях регулярного и случайного размещения атомов N представлены в табл. 2. Эти характеристики не сильно изменяются при варьировании содержания азота. При случайном размещении атомов азота над вакансиями в графене, как правило, наблюдается большее уменьшение величины предельной деформации (по отношению к таковой для чистого графена) и предела прочности по сравнению с пределом прочности при однородном распределении атомов N. Изменение содержания азота слабо влияет на значения модуля Юнга.

При имплантации только двух атомов N было показано, что предел прочности уменьшается с сокращением расстояния между ними. Когда расстояние между атомами N составляло 0,176 нм, предел прочности снижался на 25%. Максимальное напряжение возникало вблизи атомов C, соседствующих с атомами N, т.е. в окрестности атомов азота разрушались C–C-связи, а не более сильные C–N-связи.

Экспериментальная величина относительной деформации продольного сжатия для графеновой ленты на подложке составляет, как правило, 0,5–0,7% [115, 116]. При такой деформации на графеновой ленте обнаружи-

Таблица 2. Механические свойства графена, содержащего однородно (регулярно) и случайно распределённые атомы азота [113]

Содержание азота, %	Предел прочности, ГПа	Модуль Юнга, ГПа
Регулярное размещение атомов азота		
0	94	786
1	88	758
2	87	774
4	84	772
Случайное размещение атомов азота		
1	82	766
2	70	809
4	86	840

ваются синусоидальные волны (рябь). Шероховатость графена, подвешенного в вакууме, появляется при существенно более низких деформациях [115]. В работе [117] методом МД исследовано поведение сжимаемой однослойной графеновой пластинки на подложке при наличии случайно размещённых вакансий. При наличии вакансий рябь на сжимаемой пластинке появлялась при меньших деформациях, причём снижение пороговой деформации при увеличении числа вакансий подчинялось линейной зависимости. В отсутствие вакансий нелинейность зависимости напряжения от деформации проявлялась приблизительно при таких же деформациях, как и рябь на пластинке. Величина деформации потери устойчивости ($\sim 0,6\%$) согласуется с соответствующей экспериментальной характеристикой.

4. Модификация графена, контролируемая ионным пучком

Дефекты атомного масштаба в графеновых слоях изменяют физические и химические свойства углеродных наноструктур. Неконтролируемые дефекты самопроизвольно образуются уже на стадии получения графена. Дефекты конкретного типа можно создавать искусственно ионной бомбардировкой [118] или сканирующей зондовой литографией [119]. Техника сканирующей зондовой литографии позволяет модифицировать структуру графена с высокой точностью. Однако ионные пучки сканируют графен быстрее, чем механический зонд, при этом диаметр сканируемой области может составлять всего несколько нанометров. Ионное облучение является мощным средством для создания наноструктурированных поверхностей. Возможности ионных пучков велики: с их помощью можно не только создавать вакансии [120–122] и имплантировать ионы [123], но и настраивать электронную структуру [118], изменять различные свойства графена [124], в том числе магнитные [125, 126], очищать поверхность графена [127] и обрезать его [128].

4.1. Создание дефектов в графене при его бомбардировании

В графеновых наноструктурах можно создавать различного рода дефекты, оказывающие влияние на электрические, тепловые и механические свойства этих наноструктур: 1) вакансии и вакансионные комплексы, 2) трёхмерные дефекты (бугорки, холмики, выступы), 3) имплантированные атомы различных металлов.

1. В результате воздействия ионного пучка в графене могут образовываться моно-, би- и поливакансии, а также вакансионные кластеры. Одиночная вакансия в центре графена оказывает влияние на его электронные свойства [120]. В этом случае образуется дефект "пятиугольник и оборванная связь", который является энергетически выгодным. Однако из-за теплового движения атомов углерода вокруг вакансии этот дефект неустойчив при температурах $T = 1000–1500$ К. При бомбардировке графена на подложке атомами Хе с энергиями порядка нескольких кэВ [129] возникают вакансионные кластеры, которые оказываются устойчивыми при повышении температуры вплоть до $T = 900$ К. Эти вакансии имеют форму воронки, идущей прямо до подложки. Вакансии на подложке, напротив, полностью исчезают при $T = 700$ К. Все оборванные углеродные связи насы-

щаются путём соединения с металлической поверхностью, образуя воронкообразные вакансионные структуры.

Влияние дефектов на тепловые свойства графена исследовалось в МД-модели [122]. Рассматривались моноатомные вакансии и дефекты Стоуна–Уэйлса с различными концентрациями. Дефект Стоуна–Уэйлса представляет собой комплекс из пяти- и семичленного колец, образованных из двух шестичленных колец посредством поворота одной из С–С-связей графеновой сетки [130]. В находящемся на подложке графене дефекты такого рода живут достаточно долго (~ 20 с) и после процесса релаксации исчезают [131]. При высокой концентрации дефектов Стоуна–Уэйлса центры рассеяния распространяются по всему графену и его теплопроводность становится такой же, как у разупорядоченного материала. В этом случае диффузионные моды доминируют над процессами теплопередачи и температурная зависимость теплопроводности резко падает [122].

2. В МД-эксперименте исследовалось формирование на графитовой поверхности трёхмерных дефектов, содержащих несколько десятков атомов в виде небольших холмиков, в которых регулярная решётка возвышается над плоской поверхностью на $1–10$ Å [121]. Число и местоположение таких выступов, как правило, остаётся неизменным [132]. Вакансии являются главным фактором формирования дефектов. В результате случайных ударов атомов углерода с энергиями $0,1–3$ кэВ о поверхность графита образуется три типа дефектов: поверхностные вакансии, межплоскостные атомы, расположенные под поверхностным слоем, и трёхмерные дефекты. В расчётах *ab initio* [121] показано, что в окрестности вакансий не наблюдается значительного изменения валентной электронной плотности из-за отсутствующего атома. Однако у атомов, окружающих вакансию, увеличивается зарядовая плотность. Одиночные атомы, расположенные между плоскостями графита, мигрируют при комнатной температуре [133]. В результате миграции между слоями образуются димеры и кластеры, которые являются источником образования холмиков [134]. Согласно результатам расчётов [121] димеры и тримеры образуют низкие и широкие бугорки высотой до 1 Å. Поверхностные крупные дефекты формируются в результате внедрения дополнительного адсорбционного атома (адатома) в верхний слой графита при достаточно низкой энергии (≈ 50 эВ). Этот адатом встраивается в структуру поверхностного слоя, формируя вертикальное кольцо (рис. 11). Такая структура устойчива, энергия связи в ней составляет $-3,3$ эВ.

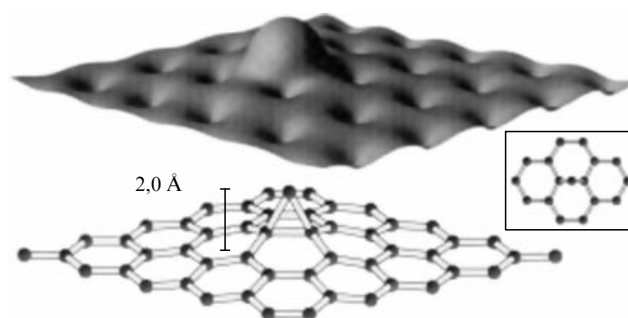


Рис. 11. Атомная и электронная структуры поверхностного трёхмерного дефекта. На вставке — вид дефекта сверху [121].

При этом в области самого верхнего, возвышающегося на 2 Å, атома в дефекте наблюдается максимум валентной плотности заряда электронов. Вероятность образования подобных структур примерно на два порядка меньше, чем вероятность образования вакансий и межслойных кластеров. Однако эти структуры оказываются устойчивыми в течение, как минимум, 3 пс.

Дефекты значительно изменяют электронные состояния графена вблизи уровня Ферми, что является важным фактором. Многие уникальные свойства графена определяются топологией полос его электронной структуры в окрестности точки Дирака [135–137]. Экспериментально полученные хлопья графена, осаждённые на подложку SiO₂, бомбардировались ионами Ag⁺ с энергией 30 эВ [118]. В результате образовались дефекты в виде бугорков высотой в несколько ангстрем. В окрестности дефектов ясно наблюдаются большие флуктуации электронной плотности, происхождение которых связано с интерференцией рассеянных на дефектах электронов. Подобные осцилляции плотности наблюдались на графите [138], углеродных трубках [139] и двуслойном графене [140]. Дефекты могут также значительно влиять на скорость Ферми, в основном уменьшая её. Возможность настраивания электронной структуры графена посредством создания дефектов открывает перспективную область использования графеновой электроники.

3. Механизм допирования графена одиночными атомами металлов включает в себя два последовательных этапа: создание вакансий высокоэнергетическим пучком ионов или атомов и заполнение этих вакансий атомами металлов. Энергия связи в комплексе металл–вакансия оказывается достаточной для обеспечения его устойчивости. Структура образовавшейся вакансии сильно зависит от энергии [141] и размера [142] падающих частиц. Моно- и бивакансии с большей вероятностью создаются в случае действия пучков с энергиями порядка 100 эВ [143]. В результате облучения графена получены моно-, би- и тривакансии как экспериментально, так и в МД-модели [144]. Причём тип вакансии зависит от места попадания бомбардирующего атома. Если атом попадает в C–C-связь, то образуются преимущественно бивакансии, попадание "атом–атом" приводит к формированию моновакансии, а при попадании бомбардирующего атома в центр гексагонального кольца получают преимущественно мультивакансии с удалением пяти или шести атомов C. Далее в образовавшиеся вакансии осаждаются атомы Pt (рис. 12а,б). Расчёты показывают, что миграционный барьер для атомов Pt составляет 0,2–0,8 эВ. Это является достаточным условием для получения устойчивой структуры металл–вакансия даже при комнатной температуре. В расчётах по методу теории функционала плотности получены более низкие энергии комплексов Pt–вакансия (~ 6 эВ), что объясняет их устойчивость при продолжительном электронном облучении (рис. 12в).

Методом МД изучалось бомбардирование графена нейтральными атомами углерода, падающими нормально, при различных энергиях и $T = 300$ К [145]. При энергиях ниже 1 эВ доминирующим процессом является отражение, которое вызвано главным образом отталкивающим взаимодействием между падающими атомами и π -электронами графенового листа. Энергии падающего пучка атомов выше 1 эВ оказывается достаточно для того, чтобы преодолеть это отталкивание, и процесс

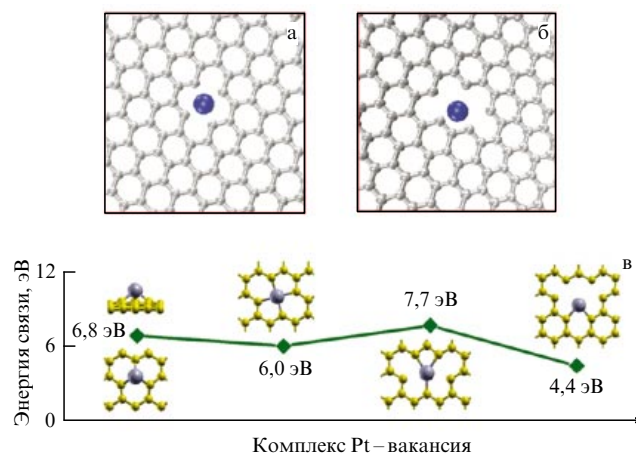


Рис. 12. Модель имплантации атома Pt в бивакансию (а) и тривакансию (б). (в) Энергии связи для различных конфигураций комплекса Pt–вакансия [144].

абсорбции становится доминантным при энергиях вплоть до 100 эВ. В этом же энергетическом диапазоне начинают формироваться дефекты: адатом, моно- и бивакансии, которые со временем перестраиваются. К концу расчёта в области дефекта формируются шести- и восьмиугольные кольца.

4.2. Обрезание графена ионными пучками

Один из методов обрезания графена основан на использовании сфокусированного пучка [146, 147] ионов гелия с энергией 30 кэВ. Такой пучок стабильно распыляет атомы углерода с заранее выбранной площадки графена. При этом реализуются различные механизмы передачи энергии от падающего ионного пучка к углеродной структуре [148]. В основе механизма обрезания графена падающим ионным пучком лежит процесс формирования моно- и бивакансий или вакансионных комплексов.

Методом МД исследовались процессы образования дефектов в графене в результате его облучения ионами различных химических элементов (Ar, Xe, Kr, He, Ne). При этом углы падения варьировались от 0 до 88° и использовались энергии от нескольких десятков электронвольт до 10 МэВ [128]. Для малых энергий (до 1 кэВ) при перпендикулярно падающем пучке (нулевой угол падения) наиболее вероятным из дефектов является моновакансия. Сравнительно небольшие углы падения (до 38°) и малые энергии ионов (до 5 кэВ) необходимы для преимущественного появления бивакансий. Однако с возрастанием энергии (до 20 кэВ) при таких же малых углах начинают образовываться вакансионные комплексы. При дальнейшем увеличении угла падения (до 80°) и энергии ионного пучка (до 40 кэВ) доминирующим дефектом вновь становится моновакансия. Этот фактор оказался определяющим для процесса обрезания графена при фиксированной энергии. Дефекты не образуются при очень больших углах падения ($\approx 80^\circ$) и низких энергиях падающего пучка (менее 1 кэВ). В случае скользящего пучка (с углами падения $\approx 88^\circ$) ионы взаимодействуют только с дальними рядами атомов, и если энергии низки, то ионы отражаются от листа, не выбивая атомов графена. Однако когда энергия увеличивается (до 40 кэВ), ионы скользящего пучка проникают

сквозь графеновый лист, создавая с большой вероятностью вакансионные комплексы. При низких энергиях (< 1 кэВ), когда энергии пучка хватает лишь для перемещения некоторых атомов углерода, наблюдается аморфизация графена. Аморфизированные атомы не теряют связи с листом, находясь в виде адатомов (дополнительных атомов) на поверхности.

Эксперименты подтвердили [146], что фокусированный пучок ионов He может быть использован для обрезания графена с очень высокой точностью. Если падающий пучок направлен перпендикулярно поверхности листа, то часть ударов приводит к распылению атомов C, а часть — к аморфизации, что нежелательно для процесса чистого аморфизации. Качество обрезанных краёв можно улучшить, если использовать пучок ионов под углом падения $\approx 60^\circ$. Бомбардирование мишени под наклоном приводит к уменьшению вероятности создания каскада столкновений в плоскости и локальной аморфизации. Падающие наклонно ионы He при достаточно высоких энергиях (30 кэВ) создают одиночные вакансии, что позволяет при обрезании графена ионным пучком получить чистые края.

В результате компьютерных экспериментов [128] установлено, что при прямом падении пучка He доля рассеянных атомов C составляет $\sim 6\%$, остальная часть аморфизуется. Однако когда угол падения ионного пучка составляет $62,5^\circ$ при энергии 30 кэВ, число рассеянных атомов углерода увеличивается в три раза, т.е. обрезающий луч действует более эффективно.

4.3. Магнетизм, определяемый вакансионным комплексом в графене

Совершенный графен не обладает магнитным моментом в отсутствие внешнего магнитного поля и, следовательно, не имеет ферромагнитных свойств. Источником ферромагнетизма в графене являются различные дефекты и топологическая структура (дальнедействующее упорядочение парных спинов). Наблюдаемые петли гистерезиса при намагничивании [149] показывают, что графеновые листы, получаемые при различных температурах, проявляют слабый ферромагнитный эффект при комнатной температуре. Магнетизм в листе графена создаётся определённой организацией дефектов (вакансий) [150]. Одним из важных свойств графена является краевой магнетизм, который обусловлен локализацией электронных состояний на зигзагообразных краях. Теоретически показано [151], что графен с зигзагообразными краями, имеющий ферромагнитный порядок, устойчив при комнатной температуре с энергией $0,3\text{--}0,5$ эВ на ферми-уровне. Управлять таким магнетизмом можно внешним электрическим полем [152] или, например, путём использования графеновых островков на подложке SiC [126]. В процессе роста графеновых островков образуются энергетически выгодные встроенные в подложку структуры, не имеющие оборванных связей. Островки с зигзагообразными краями имеют локализованные на краях состояния, которые дают магнитоэлектрические эффекты.

Носителями магнетизма служат орбитальные взаимодействия или спины электронов. Состояния "спин вверх" и "спин вниз" для моновакансии в графене асимметричны вблизи уровня Ферми. Это является причиной расщепления и поляризации спина в зоне вакансии [153]. Близко расположенные друг к другу вакансии ведут себя

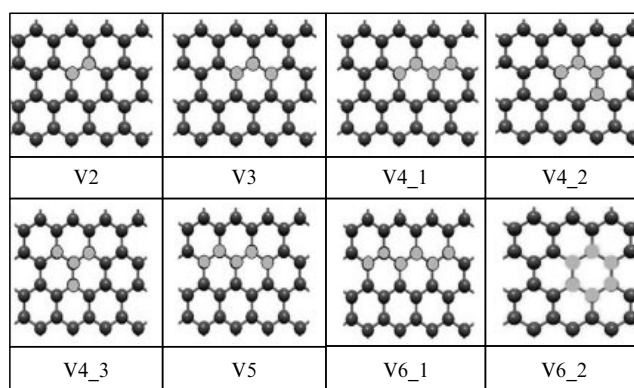


Рис. 13. Различные конфигурации системы графен + вакансионный кластер [125].

независимо, если расстояние между ними более $7 \text{ \AA}$ [154]. Магнитный момент немонотонно зависит от расстояния между вакансиями. При наименьшем расстоянии он составляет $1,15 \mu_B$, а при максимальном (т.е. при $r \sim 7 \text{ \AA}$) — $1,45\text{--}1,53 \mu_B$ [155].

В МД-эксперименте была рассчитана поляризация спина для моно-, три- и тетравакансий и обнаружено, что магнитный момент локализован вблизи вакансионного кластера [156]. В больших вакансионных комплексах магнитный момент сосредоточен на краях дефекта. Он постепенно размывается с удалением от дефекта и увеличивается с возрастанием размера вакансии [157]. Запрещённая энергетическая зона в графене с вакансией отсутствует.

Различные конфигурации системы графен + вакансионный кластер были исследованы методом *ab initio* в моделировании [125]. Симметричные состояния "спин вверх" и "спин вниз" были получены в результате создания бивакансии в графене, т.е. в отсутствие поляризации и, следовательно, при нулевом магнитном моменте. Для вакансионных кластеров, содержащих от 3 до 6 дефектов, наблюдался ненулевой, локализованный вблизи вакансии, магнитный момент. На рисунке 13 показаны различные конфигурации системы графен + вакансионный кластер в зависимости от числа удалённых из графеновой сетки атомов углерода. Согласно МД-расчётам [125] магнитный момент конфигурации V4_3 равняется нулю, так как функция плотности состояний "спин вверх" и "спин вниз" симметрична. Конфигурация V6_2 энергетически более выгодная, чем V6_1 (магнитные моменты $4,50 \mu_B$ и $5,49 \mu_B$ соответственно [153]).

Влияние имплантированных в вакансии различных металлических атомов исследовано в расчётах методом функционала плотности [144]. Согласно этим данным комплексы Pt–вакансия немагнитны для различного числа вакансий (1–4), а комплексы Co–вакансия, напротив, характеризуются магнитным моментом. Локальная плотность состояний на уровне Ферми соответствует в основном локализованным состояниям вокруг атома Co. Полный момент спина системы Co–моновакансия равен $1,0 \mu_B$, при этом вклад от атома Co составляет $0,44 \mu_B$. Однако для системы Co–бивакансия в полный момент спина, равный $1,56 \mu_B$, атомы Co вносят вклад $1,50 \mu_B$ (в основном за счёт 3d-орбиталей), остальную часть дают 2p-орбитали углерода.

5. Физико-химические свойства рёбер графена

5.1. Реакционная способность "зигзаг"-рёбер графена

На границе, определяемой ребром графена, происходит полная делокализация π -электронов. Электронная структура наноленты зависит от геометрии рёбер [158, 159]. Локализованное состояние, устанавливаемое на "зигзаг"-ребре, даёт интересные химические свойства.

Расчёт методом теории функционала плотности с использованием обобщённого градиентного приближения для обменных корреляций электронов позволил изучить магнитные, электронные и химические свойства графеновых нанолент с насыщенным водородом "зигзаг"-рёбрами [160]. Благодаря несвязанному характеру локализованного состояния и близости плоской ветви электронного спектра к уровню Ферми "зигзаг"-рёбра могут играть роль радикала. В графеновой ленте с "зигзаг"-краями неспаренные π -электроны, распределённые по "зигзаг"-рёбрам, наделяют в среднем каждый атом, принадлежащий ребру, зарядом $-0,14e$. Таким образом, рёбра ленты приобретают "радикалоподобный" характер, т.е. приобретают реакционную способность.

Расчёт энергии диссоциации связи (ЭДС) показал, что сила C–H-связи, образующейся на "зигзаг"-ребре, составляет только 60 % от силы аналогичной молекулярной связи между углеродным радикалом и водородом. Вычисление ЭДС между принадлежащими ребру атомами углерода и общими радикалами показали, что ЭДС C–X (где X = OH, CH₃, F, Cl, Br и I) составляет 40–80 % от экспериментальной $C(sp^3)$ –X-энергии. Кроме того, "зигзаг"-рёбра "зигзаг"-наноленты графена (ЗНЛГ) имеют более высокую ЭДС, чем нанотрубки и наноленты с рёбрами "кресло".

Низкая электронная плотность на ребре ленты обусловлена коллективным характером взаимодействия атома C, принадлежащего ребру, с другими, не крайними, атомами графена, а также взаимодействием между радикалами. Основным состоянием наноленты с "зигзаг"-рёбрами является антиферромагнитное (АФМ) состояние, энергия которого лишь незначительно ниже энергии ферромагнитного состояния. В АФМ-фазе атомы C на рёбрах имеют магнитный момент $\sim 0,14 \mu_B$, а локальная плотность состояний характеризуется резким пиком ниже уровня Ферми для одного спина и выше этого уровня для другого.

5.2. Адсорбция переходных металлов "зигзаг"-нанолентой

Электронные свойства наноленты можно изменить посредством адсорбции или допирования посторонних атомов или молекул [161, 162]. Электронные и транспортные свойства графеновых нанолент, допированных никелем, исследованы в [163], а структура графеновых листов с захваченным никелем — в [164].

Структура и электронные свойства ЗНЛГ с адсорбированными атомами переходных металлов (Co и Ni) исследованы методом теории функционала плотности в [165], где обменный корреляционный потенциал представлялся в приближении обобщённого градиента [166]. Рассматривался прямоугольный фрагмент ЗНЛГ, содержащий 48 атомов углерода и один или два адсорбированных атома. Рёбра были окаймлены атомами водорода, тем самым нейтрализовалась валентность атомов

Таблица 3. Длины связей Co–C или Ni–C для различных атомов, адсорбируемых на "зигзаг"-графеновой ленте [165]

Конфигурация	Длина связи (Ni–C или Co–C), Å					
(а), атом Ni	2,065	1,992	2,071	2,091	2,078	2,085
(б), 1-й атом Ni	2,080	1,987	2,081	2,067	2,081	2,066
(б), 2-й атом Ni	2,105	1,997	2,107	2,065	2,058	2,063
(в), атом Co	2,071	1,937	2,083	2,045	2,046	2,032
(г), 1-й атом Co	2,089	1,949	2,098	2,028	2,024	2,023
(г), 2-й атом Co	2,085	1,946	2,076	2,025	2,032	2,030
(д), атом Ni	2,077	1,943	2,081	2,028	2,028	2,026
(д), атом Co	2,083	1,989	2,087	2,069	2,081	2,065

углерода. Исследовано пять конфигураций с адсорбированными атомами переходного металла: конфигурация (а) с одним адсорбированным на ребре атомом Ni; конфигурация (б) с двумя адсорбированными атомами Ni — по одному на каждом из двух рёбер графеновой ленты; конфигурации (в) и (г), аналогичные соответственно конфигурациям (а) и (б), в которых Ni заменён атомом Co; конфигурация (д), в которой атом Ni адсорбирован на одном ребре, а атом Co — на другом. В каждом случае при адсорбции атома переходного металла формировалось шесть связей Ni(Co)–C. В таблице 3 представлены длины связей для пяти конфигураций после полной релаксации. В случае конфигураций (б), (г) и (д) приведены данные для каждого из атомов Ni или Co. Самая короткая связь соответствует наиболее сильным взаимодействиям между атомами переходного металла и атомом углерода. В случае адсорбции двух атомов металла изменяются сразу все длины связей металл–углерод вследствие взаимодействия между атомами металла. Короткие связи для Co меньше, чем для Ni, из-за большего атомного радиуса атома Ni. В конфигурации (д) длина связи Ni–C больше, чем длина связи Co–C по той же причине. Взаимодействие между двумя атомами Co слабее, чем между двумя атомами Ni. Вызванные релаксацией изменения в структуре оказывают влияние на электронные свойства конфигураций. Появление каждого атома металла приводит к возникновению дополнительной подветви в электронном спектре, что связано с гибридизацией между примесными состояниями (Ni или Co) и π -орбиталями наноленты. В случае конфигурации (д) также появляются две новые подветви в ветви проводимости. Уровень Ферми конфигураций (а)–(д) сдвигается вверх по сравнению с аналогичной характеристикой ЗНЛГ, свободной от металла. Этот сдвиг можно объяснить изменением эффективного кулоновского потенциала, происходящим вследствие передачи заряда.

Расчитанные порции передаваемых зарядов представлены в табл. 4. Увеличение числа атомов металла в ЗНЛГ приводит к уменьшению величины заряда, передаваемого от атома металла к ленте. Передаваемый заряд от атома Co всегда меньше, чем от атома Ni. Это связано с более сильным взаимодействием между атомом Ni и графеновой лентой. Определённая в работе [165] ширина запрещённой зоны (ШЗЗ) для двух (α и β) спинов дана в табл. 5. Наибольшая ШЗЗ соответствует наноленте, не имеющей атомов металла. Добавление второго атома металла приводит к выравниванию ШЗЗ для α - и β -спинов. В случае адсорбции Ni ШЗЗ выше, чем при захвате графеновой лентой Co. Сравнение с конфигурациями (б) и (г) показывает, что ШЗЗ двух спинов в

Таблица 4. Заряд, передаваемый от адатома к "зигзаг"-графеновой ленте, для различных конфигураций* [165]

Конфигурация	Заряд/ e	
	Атом 1	Атом 2
(а)	0,239	0,224
(б)	0,222	
(в)	0,196	0,175
(г)	0,18	
(д)	0,179	

* e — элементарный электрический заряд.

Таблица 5. Ширина запрещённой зоны двух спинов для конфигурации в отсутствие металла и различных конфигураций при наличии адсорбции атомов металлов [165]

Конфигурация	α -спин, эВ	β -спин, эВ
Без Ni и Co	0,56	0,56
(а)	0,31	0,44
(б)	0,39	0,39
(в)	0,26	0,44
(г)	0,26	0,26
(д)	0,29	0,37

конфигурации (д) отражает гибридное взаимодействие между Ni(Co) атомами и нанолентой. Таким образом, ЗНЛГ с адсорбированным Co по электронным свойствам ближе к полуметаллу, чем лента графена с осаждённым Ni.

5.3. Изменение транспортных свойств, пассивация и реконструкция рёбер графена

Рассмотрим теперь влияние других атомов и групп атомов на электронные свойства ЗНЛГ. В работе [167] с использованием метода локального функционала плотности вычислены структуры ветвей электронных спектров ЗНЛГ. Рассматривалась нейтрализация ненасыщенных связей водородом, кислородом и группами гидроксильная и азотистого аналога альдегидов — имина. Компенсация sp^2 - σ -орбиталей атомами водорода и гидроксильными группами приводила к появлению двух разделённых стабильных спин-поляризованных состояний. При этом в электронном спектре формируются σ -ветви, удалённые от уровня Ферми. Напротив, атомы кислорода и группы имина давали спин-неполяризованные равновесные состояния со сложной структурой ветвей в электронном спектре. В этом случае одна из σ -ветвей пересекала уровень Ферми, а избыточный электрон, приходящийся на единичную ячейку, предотвращал образование спин-поляризованного состояния. Здесь, как и при закреплении на рёбрах атомов водорода и гидроксильных групп, происходила передача заряда ленте, так как кислород и группа имина более электроотрицательны, чем углерод. Полученная структура ветвей спектра указывает на сильное изменение электронных транспортных свойств.

При отсутствии контроля за состоянием рёбер ЗНЛГ возникает проблема воспроизводства необходимых транспортных свойств. С другой стороны, здесь появляется возможность управлять этими свойствами для различных приложений. Например, присоединение к рёбрам ЗНЛГ атомов водорода и гидроксильных групп даст возможность осуществлять контроль при работе со

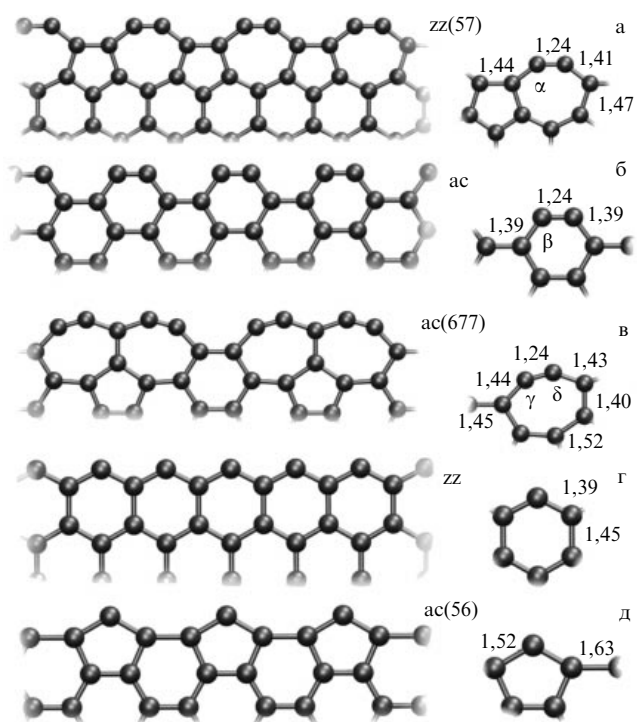


Рис. 14. Геометрия рёбер графена: (а) реконструированное "зигзаг"-ребро zz(57), (б) ребро "кресло" ac, (в) реконструированное ребро "кресло" ac(677), (г) ребро "зигзаг" zz, (д) ребро пятиугольное "кресло" ac(56). Числа в скобках указывают количество вершин в многогранниках, составляющих ребро. Все геометрические фигуры расположены строго в плоскости [170].

спинтроникой [168], а добавление к рёбрам кислорода или групп имина позволит использовать ленту как металл или квазиметаллическое соединение.

Как известно, сильные корреляции приводят к новым явлениям, которых можно ожидать при модификации квазиодномерных рёбер графена [169]. В работе [170] предложена оригинальная реконструкция наиболее важных рёбер графена. В результате перестройки "зигзаг"-рёбра, при которой два шестиугольника заменялись пятиугольником и семиугольником, получено ребро zz(57), изображённое на рис. 14а. Реконструкция ребра "кресло", в результате которой два разделённых шестиугольника ("подлокотника") превращены в соприкасающиеся семиугольники по механизму Стоуна–Уэйлса, даёт ребро ac(677), представленное на рис. 14в. Пятиугольная реконструкция ac(56) ребра "кресло" мало отличается от ac(677), так как она основана на удалении атомов углерода из отдалённых "подлокотников" (рис. 14д). Нереконструированные рёбра "кресло" и "зигзаг" показаны на рис. 14б и г соответственно.

Полная энергия E наноленты графена записывается как

$$E = -NE_{\text{gr}} + LE_{\text{edge}}, \quad (9)$$

где N — число атомов углерода, L — полная длина рёбер, E_{gr} — энергия когезии графена, E_{edge} — энергия рёбер. Рассчитанная в рамках теории функционала плотности энергия ребра "кресло" ниже, чем энергия ребра "зигзаг", так же как и в случае нанотрубок [171]. Однако реконструкция ребра "зигзаг" даёт более низкую энергию, а значит, лучшее для графена ребро, чем какая-либо из

Таблица 6. Энергетические характеристики* рёбер графена при адсорбции водорода [171]

Рёбро	zz(57)	"Кресло"	ас(677)	"Зигзаг"	ас(56)
Энергия		ас		zz	
E_{edge} , эВ $\text{\AA}^{-1}$	0,96	0,98	1,11	1,31	1,51
E_{edge}^* , эВ на атом	2,36	2,09	2,30	3,22	6,43
E_{ads} , эВ	3,82	4,36	3,64	5,36	5,58
$E_{\text{edge+ads}}$, эВ $\text{\AA}^{-1}$	0,34	0,01	0,45	0,06	0,74

* E_{edge} — значение энергии ребра в электронвольтах на атом, E_{ads} — энергия адсорбции водорода, $E_{\text{edge+ads}}$ — энергия ребра в присутствии водорода.

реконструкций ребра "кресло". Энергия ребра ас(677) незначительно превышает энергию ребра "кресло", тогда как ребро ас(56) имеет наиболее высокую энергию. Ребро ас(56) подвержено влиянию ненасыщенных связей, подобно "зигзаг"-ребру. Тем не менее при росте графена ребро ас(56) может появиться [171].

Представляет интерес исследовать реконструированные рёбра по отношению к адсорбции атомов водорода. Слабая адсорбция рёбер "кресло" (4,36 эВ) по сравнению с таковой рёбер "зигзаг" (5,36 эВ) обусловлена наличием тройных связей в рёбрах "кресло". Точно так же малая адсорбция для рёбер zz(57) (3,82 эВ) и ас(677) (3,64 эВ) свидетельствует о слабости ненасыщенных связей. Адсорбция ребра ас(56) (5,58 эВ) сильнее. Более полные данные об энергетических свойствах рёбер содержит табл. 6. Наилучшими рёбрами, определяемыми водородом, являются обычные "кресло"- и "зигзаг"-рёбра из-за наличия у них ненасыщенных связей. Напротив, слабые ненасыщенные связи и низкая энергия адсорбции обуславливают высокие значения энергии $E_{\text{edge+ads}}$ для zz(57)- и ас(677)-рёбер. Ребро ас(56), несмотря на высокую энергию адсорбции, также не является благоприятным при адсорбции водорода, поскольку имеет большую энергию деформации.

Реконструкции рёбер, представленных в работе [170], ожидаются на террасах графена ввиду слабого взаимодействия (5,6 мэВ на атом) между базальными плоскостями [172]. Изображения, полученные сканирующим туннельным микроскопом, часто демонстрируют нерегулярные и расплывчатые рёбра (преимущественно пассивированные рёбра "кресло"), вероятно, вследствие реконструкции, а не из-за плохого атомного разрешения [173]. Ребро zz(57) создаёт ветвь в электронном спектре, которая находится вблизи уровня Ферми. Тем самым это ребро, в отличие от обычных рёбер графена, создаёт повышенную проводимость. Устойчивая химическая реконструкция играет немаловажную роль в образовании угловых сочленений в нанотрубках [174] и закрытии нанотрубок после их обрезания [175], а также в других системах, получаемых соединением листов графена.

6. Влияние температуры на прочность графена

6.1. Определение температуры плавления графена

Во многих приложениях графен используется в виде ленты. В работе [176] методом МД изучено плавление ленты графена в виде прямоугольника размером 2 нм × 3,5 нм. Атомы С, формирующие периметр прямоугольника, являлись неподвижными в ходе всего

расчёта. Таким образом, наиболее слабые места графена были искусственно защищены от тепловых флуктуаций. Исследование проводилось с шагом по температуре 100 К. При $T = 3400$ К атомы С, ближайшие к неподвижным атомам, покидали свои места и вместе с фиксированными атомами формировали границу ленты графена. Вследствие этого в одном из углов прямоугольника образовывалась полость, а шестиугольная форма отдельных сот на его границах искажалась. Температура в модели поддерживалась через термостат Ноуза – Гувера [177, 178]. Применение этого термостата приводило к сильным незатухающим флуктуациям температуры при её средней величине 3400 К.

Принимая во внимание совокупность описанных выше изменений в модели, авторы [174] интерпретируют температуру 3400 К как температуру плавления T_m наноленты. Это наиболее низкая оценка величины T_m для графена. Полученное значение T_m даже ниже, чем температура плавления графита (≈ 4000 К) [179]. Вероятнее всего, наблюдаемые в [176] изменения относились к плавлению границ графена (причём не всех), а жидкой фазы вне области границ не наблюдалось. Таким образом, при температуре 3400 К проявляется термическая неустойчивость рёбер графена, а не плавление.

Температура плавления графена была определена методом Монте-Карло (МК) в процессе плавления графита, образованного 16128 атомами (рассматривались также системы меньшего размера), при периодических граничных условиях [180]. По оценке авторов [180] верхний предел температуры T_m для графена должен составлять 4900 К, что выше, чем для фуллеренов (4000 К) [181] и нанотрубок (4800 К) [182].

МК-моделирование плавления графита [183] с потенциалом взаимодействия LCBOP-II (LCBOP — аббр. от англ. long-range carbon bond-order potential) [184] показало, что при $T = 3000$ К начинается послойное расщепление графита с образованием слоёв графена. Исследуемое в [180] плавление графена можно рассматривать как следующий шаг термического разложения графита. При этом двумерные (2D) слои графена плавятся в трёхмерную (3D) жидкую сетку и одномерные (1D) цепочки. Ближний порядок в графене разрушается вследствие образования пар пятиугольник – семиугольник, которые в данной системе представляют собой дислокации (дефекты Стоуна – Уэйлса), возникающие из-за поворота углеродной связи.

Дефекты Стоуна – Уэйлса создают локальную симметрию пятого и седьмого порядка в двумерном кристалле, т.е. симметрию, которая несовместима с бесконечной регулярной упаковкой атомов. По мнению авторов работы [180], именно эти дефекты инициируют плавление в графене. Вслед за такими дефектами образуются восьмиугольники, выступающие в роли прекурсоров спонтанного плавления. При плавлении формируется запутанная 3D-сеть, состоящая из цепочек, которые прочно связывают трёхкоординированные атомы. Эта структура, имеющая низкую плотность, представляет собой скорее полимерный гель, чем простую жидкость. Моделирование, действительно, позволило наблюдать состояние, в котором одновременно существуют твёрдая и жидкая фазы. Однако периодические граничные условия ликвидируют границы 2D-кристалла, т.е. именно те области, в которых должно начинаться плавление. Моделирование плавления различных трёх-

мерных систем в таком случае приводит к завышенным значениям T_m [185]. Заметим, что температура T_m малых графеновых хлопьев ниже, чем T_m протяжённого графена или наноленты. Дефекты в хлопьях графена понижают T_m , а Н-пассивация хлопьев, напротив, её увеличивает.

6.2. Механические и энергетические свойства нанокompозитов

Высокая степень растяжения и жёсткости однослойного графена может быть использована для усиления композиционных материалов [186–188]. В настоящее время значительный интерес представляет применение металлов в качестве матричного материала для нанокompозитов [189–191]. Материал и прочность межфазной границы раздела играют важную роль в определении механических свойств композита. Совершенная sp^2 -гибридизованная структура графена обладает ограниченной способностью к формированию какого-либо вида сильных связей с окружающей металлической матрицей.

Исследования показали, что Au, Al, Fe, Pb и Zn имеют плохое смачивание на поверхности углеродных нанотрубок [192]. Графен, так же как и нанотрубки, даёт плохое смачивание на межфазной поверхности с металлическими матрицами. Однако некоторые металлы, такие как Ni, Pt, Pd и Ti, сильно связываются с чистыми углеродными трубками [193, 194]. Таким образом, появляется возможность улучшить адгезию между выбранной металлической матрицей и графеном. Покрывая графен подходящим металлом, можно получить композит металл/графен, механические свойства которого зависят от адгезионных свойств металлической матрицы и металлического покрытия. Никелевая подложка изменяет зонную структуру графена, придавая ему отчасти поведение полупроводника, тогда как, например, медная подложка оказывает минимальное воздействие на зонную структуру графена [195].

В работе [192] методом классической молекулярной динамики были исследованы эффекты, появляющиеся при покрытии однослойного графенового листа никелем с последующим внедрением его в Al-матрицу и одноосном растяжении полученного композита. Взаимодействие C–C описывалось потенциалом Бреннера второго поколения [196]. Все остальные взаимодействия моделировались многочастичными потенциалами из работы [197]. Графен равномерно покрывался никелем в один слой с обеих сторон, так чтобы атомы Ni находились напротив центров гексагональных ячеек. Покрытые и не покрытые никелем графеновые листы вставлялись в алюминиевую матрицу параллельно атомным слоям плоскости (100). Растяжение композита проводилось вдоль направления (001) алюминиевой матрицы. Было показано, что модуль Юнга композита графен/алюминий, покрытого никелем, больше модуля Юнга аналогичного композита без Ni, хотя модуль Y и предел прочности графенового листа уменьшаются при его покрытии никелем. Таким образом, покрытие графена никелем можно использовать для укрепления нанокompозита графен/алюминий.

6.3. Термическая устойчивость графена и покрывающих его плёнок никеля и алюминия

Методом МД исследована устойчивость одно- и двухслойного графена и покрывающих его с одной и двух сторон плёнок металла при нагреве до температур

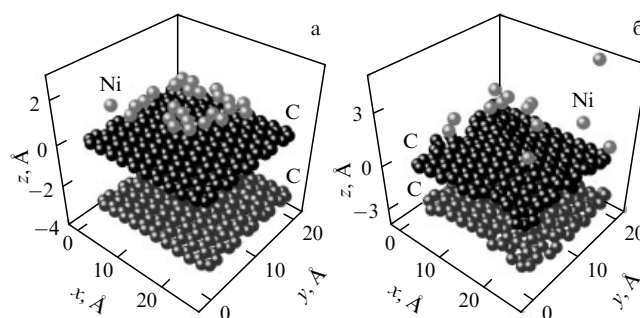


Рис. 15. Структура двухслойного графена с плёнкой никеля, соответствующая моменту времени 200 пс, при температурах: (а) 300 К, (б) 3300 К [200].

3000 К [198–200]. Межатомные связи в графене создавались потенциалом Терсоффа [201, 202]. Для устранения результирующего вращательного момента в каждом узле графенового листа исключалась вращательная компонента силы, создаваемой атомами смежных узлов [203]. Взаимодействие $M-M$ (где $M = \text{Al, Ni}$) представлялось потенциалом Саттэна–Чена [204], а взаимодействие $M-C$ — потенциалом Морзе [205, 206].

Конфигурации системы никель – двухслойный графен с односторонним покрытием графена металлом, относящиеся к моменту времени 200 пс и температурам 300 и 3300 К, показаны на рис. 15 [200]. С возрастанием температуры графеновые листы деформируются, сжимаясь в средней части в направлении "кресло". При температуре 3300 К это приводит к выпячиванию вершин листов. В окрестности кромок листов направления "кресло" наблюдается некоторое разупорядочение атомов, но ни один из атомов C не оторвался от своего листа при $T = 3300$ К. При температуре 3300 К более половины атомов Ni испарилось.

Спектры компонент $V_{xy}(\omega)$ и $V_z(\omega)$ фурье-образа средней автокорреляционной функции $V(\omega)$ скоростей атомов для индивидуальных колебаний атомов плёнки Ni, находящейся на однослойном графене, при 3300 К имеют однотипную форму как для горизонтальных, так и вертикальных колебаний (рис. 16а) [200]. В этих спектрах (как $V_{xy}(\omega)$, так и $V_z(\omega)$) есть кроме основного пика на частоте $1,8 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$ несколько дополнительных пиков меньшей интенсивности, которые инициируются колебаниями атомов углерода. В частотных спектрах (как $V_{xy}(\omega)$, так и $V_z(\omega)$) плёнки Ni на двухслойном графене основной пик локализуется на частоте $2,3 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$ (рис. 16б). Как и в случае, представленном на рис. 16а, основные колебания в горизонтальном направлении выражены сильнее, чем в вертикальном. Спектр $V_z(\omega)$ плёнки на двухслойном графене при низких частотах имеет значительно большую интенсивность, что вызвано влиянием динамики решётки графена.

Существенным отличием поведения атомов Ni на двухслойном графене при высоких температурах от их поведения на однослойном графене является более высокая вертикальная подвижность, которая с возрастанием температуры увеличивается волнообразно. Соответственно, спектр индивидуальных колебаний атомов Ni на двухслойном графене имеет значительно большую интенсивность в области низких частот.

Высокие значения компонент напряжения σ_{xx} и σ_{yy} при $T = 300$ К, как правило, "рассасываются" при темпе-

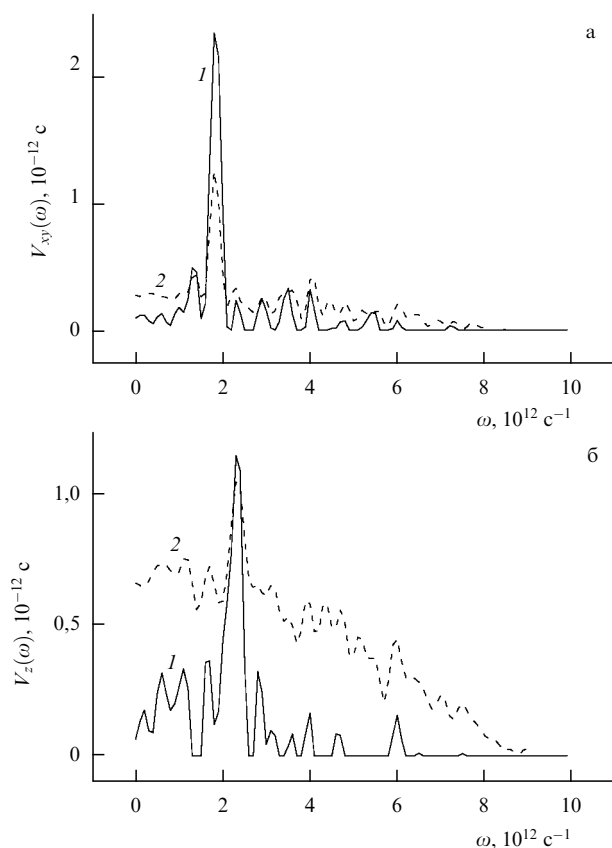


Рис. 16. Спектры индивидуальных (1 — горизонтальных и 2 — вертикальных) колебаний атомов никеля: плёнка Ni на однослойном (а) и двухслойном (б) графене [200]. $V(\omega)$ — фурье-образ средней автокорреляционной функции скоростей атомов.

ратуре 1300 К в случаях нахождения плёнки как на однослойном, так и на двухслойном графене (рис. 17а) [200]. В целом, компоненты σ_{xx} и σ_{yy} проявляют себя, за исключением их некоторых особенностей в температурной области $1300 \leq T \leq 2800$ К, идентично в обоих случаях. Значения компонент σ_{xx} и σ_{yy} в основном определяются структурой самой плёнки и слабо зависят от состояния подложки. По-другому ведёт себя компонента σ_{zz} при возрастании температуры (рис. 17б). В обоих случаях (при нахождении плёнки как на однослойном, так и на двухслойном графене) изначально σ_{zz} характеризуется очень низкими значениями и по мере возрастания T приобретает тенденцию к увеличению.

Устойчивость плёнок Al на графене зависит от их количества. При одностороннем покрытии листа графена алюминием его атомы сохраняются на поверхности графена даже при температуре 3300 К, в то время как двухстороннее покрытие приводит к испарению всех атомов Al при температуре 1800 К. Первоначально (при $T < 1300$ К) атомы Al собираются в плотную плоскую каплю, сокращая размер плёнки преимущественно в направлении "кресло". Коэффициенты самодиффузии атомов Al как горизонтальных, так и вертикального направлений значительно возрастают при $T > 1800$ К в случае двухстороннего покрытия графена алюминием и сохраняют низкие значения при увеличении температуры вплоть до 2800 К при одностороннем покрытии (рис. 18) [198].

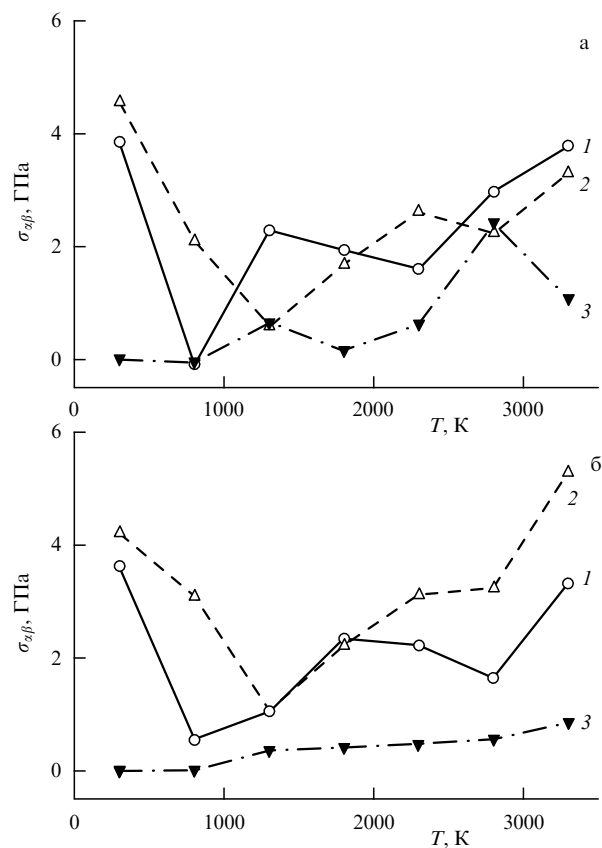


Рис. 17. Компоненты тензора напряжений: σ_{xx} (линии 1), σ_{yy} (линии 2) и σ_{zz} (линии 3) плёнки никеля на однослойном (а) и двухслойном (б) графене [200].

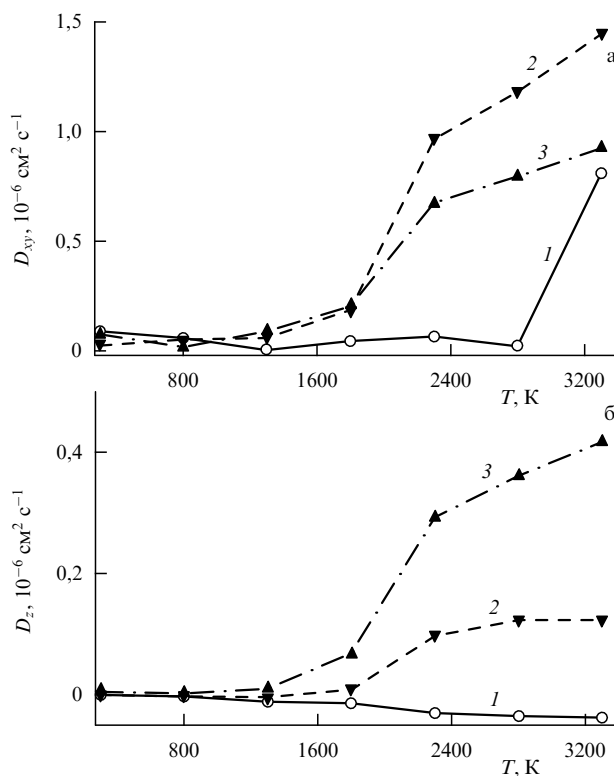


Рис. 18. Горизонтальная D_{xy} (а) и вертикальная D_z (б) составляющие коэффициента самодиффузии плёнок Al: 1 — единственная плёнка Al на листе графена; 2 — верхняя и 3 — нижняя плёнки Al на листе графена с двухсторонним покрытием [198].

Для расчёта напряжений, возникающих в графене, лист графена разбивался на элементарные площадки. Атомные напряжения $\sigma_J^i(n)$ на элементарной n -й площадке для каждого из направлений x, y, z с текущим индексом J определяются с помощью вычисления кинетических энергий атомов на этой площадке и проекций сил f_J^i , действующих на n -ю площадку со стороны всех других атомов:

$$\sigma_J^i(n) = \frac{1}{k} \left\langle \sum_i^k \frac{1}{\Omega} (mv_j^i v_j^i) \right\rangle + \frac{1}{S_n} \left\langle \sum_i^k (f_J^i) \right\rangle, \quad (10)$$

где k — число атомов на n -й площадке, Ω — объём, приходящий на один атом, m — масса атома, v_j^i — J -проекция скорости i -го атома, S_n — площадь n -й площадки; через $\langle \dots \rangle$ обозначено усреднение по времени. Сжимающие напряжения при таком определении могут иметь знак плюс или минус в соответствии с направлениями сил f_J^i . В этом состоит отличие микроскопического напряжения $\sigma_J^i(n)$ от макроскопического $\bar{\sigma}_J < 0$.

При наличии на листе графена одной металлической плёнки σ_{zx} -напряжения (рис. 19а) имеют заметно меньший амплитудный размах, чем σ_{zy} -напряжения (рис. 19б) [198]. Следовательно, возникающие межатомные силы, действующие в направлении "кресло", превосходят силы, ориентированные в направлении "зигзаг". Действующее в плоскости листа графена напряжение σ_{zz} , обусловленное вертикальными силами, имеет несколько иное температурное поведение, чем напряжения σ_{zx} и σ_{zy} , определяемые горизонтальными силами (рис. 19в). Максимальные абсолютные значения напряжения σ_{zz} при $T = 300$ К реализуются не в средней зоне листа, а на краю при

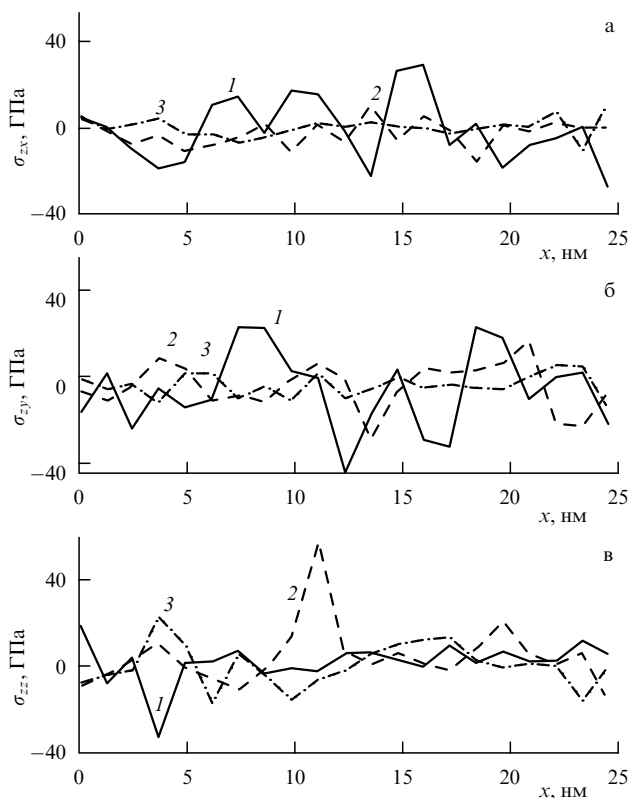


Рис. 19. Распределение напряжений σ_{zx} (а), σ_{zy} (б) и σ_{zz} (в) в листе графена по рядам атомов С, проходящим вдоль направления "кресло", при температурах: 300 К (1), 1300 К (2) и 3300 К (3) при наличии на нём плёнки Al [198].

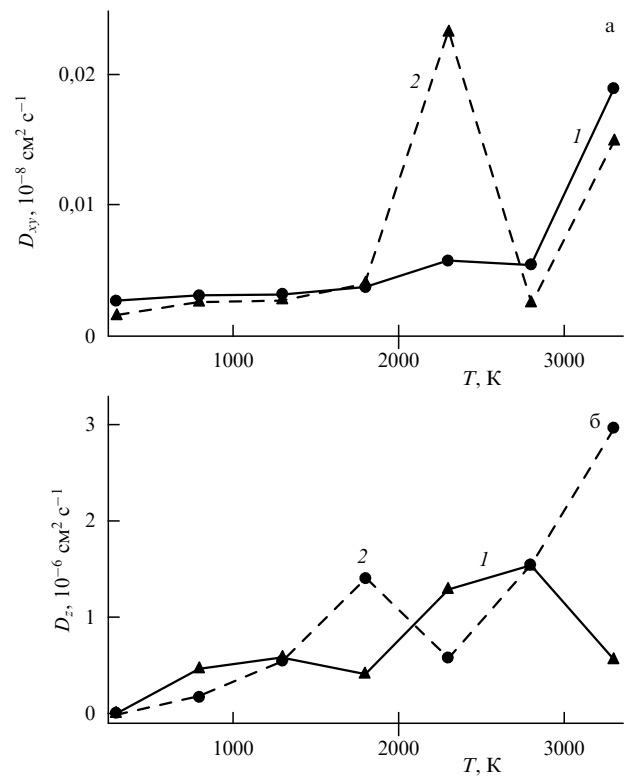


Рис. 20. Горизонтальная D_{xy} (а) и вертикальная D_z (б) компоненты коэффициента самодиффузии верхнего (1) и нижнего (2) листов графена при наличии на нём плёнки Al [198].

малых значениях x . При температуре 1300 К в средней области листа появляется высокий пик напряжения σ_{zz} , а более низкие пики напряжений σ_{zz} располагаются ближе к краям листа. Высокий пик обусловлен вертикальными перемещениями плотно сгруппированных атомов Al. Вследствие таких перемещений также резко уменьшается напряжение σ_{zx} металлической плёнки. Напряжения σ_{zz} в графеновом листе "рассасываются" при дальнейшем повышении температуры, но даже при $T = 3300$ К амплитуда флуктуаций σ_{zz} заметно превосходит таковую для σ_{zx} и σ_{zy} при той же температуре.

Моделирование показало, что моноатомная плёнка алюминия на двухслойном графене имеет высокую термическую устойчивость, которая обусловлена высокой температурной стабильностью структуры графена и его высокими абсорбционными свойствами. Атомы Al свободно перемещаются по поверхности подложки, образуя монослойный островок с плотной упаковкой. Более сильное сокращение размера металлической плёнки наблюдается в поперечном направлении, определяемом по графену как направление "кресло". Отсутствует явная корреляция между кинетическими свойствами алюминиевой плёнки и соответствующими свойствами листов графена. Если горизонтальная подвижность атомов С при $T = 3300$ К резко возрастает, что согласуется с поведением функции $D_{xy}(T)$ для алюминия, то вертикальная подвижность атомов С ведёт себя довольно неоднозначно (рис. 20) [198].

7. Заключение

В настоящее время для научных исследований и приложений доступен широкий спектр аллотропов углерода и

его структурных видов всех размерностей. Графен имеет много особых свойств, благодаря которым он является очень полезным объектом с большими перспективами применений в нанотехнологии. Например, графен является перспективным материалом для производства прозрачных гибких электродов и нанокомпозитов. Графен — чрезвычайно прочный двумерный кристалл с электрическими свойствами, превосходящими аналогичные свойства кремния. Сочетание этих свойств делает графен идеальным материалом для наноэлектромеханических систем (НЭМС), используемых для зондирования вибрации и ускорения. Графен также обладает, помимо высокой прочности, перестраиваемыми электронными свойствами, химической инертностью и высокой теплопроводностью, что также является привлекательным с точки зрения приложений. Подвесные графеновые листы могут стать основой практически для любых НЭМС-датчиков. Однако механические свойства графеновых листов должны быть тщательно изучены, так как они отличаются от известных свойств объёмного графита.

Установлена возможность использования графена в качестве активной среды для усиления света. Графен может быть использован для создания широкополосных оптических усилителей или высокоскоростных модуляторов для телекоммуникаций. Широкое применение предполагает изготовление контролируемых на атомном масштабе пор в графеновой мембране: для биологического и химического обнаружения, биотехнологии (ионный и молекулярный метод), в энергетике (батареи и топливные элементы), а также в области охраны окружающей среды (опреснение и обеззараживание). Графеновые мембраны с атомным масштабом пор могут использоваться для исследования газового и ионного переноса.

Края графена определяют его оптические, магнитные, электрические и электронные свойства. В частности, завершение устройства краёв графена, их химическая функционализация и перестройка приводят к важным изменениям свойств графена. Контроль за краями имеет решающее значение для разработки приложений в электронике, спинтронике и оптоэлектронике. Значительные успехи в изучении краёв графена, достигнутые сегодня, позволяют управлять морфологией рёбер. Однако этот вопрос по-прежнему остаётся одним из основных, поскольку даже незначительные отклонения краёв от необходимой формы значительно ухудшают свойства материала.

Пока ещё остаётся много открытых вопросов относительно наномеханики листов графена. До сих пор экспериментально не измерен коэффициент Пуассона, не определена его зависимость от числа сложенных графеновых листов. То же касается модуля сдвига для нескольких слоёв графена, разделённых другими веществами. Выяснение того, как эти слои скользят относительно друг друга в той или иной среде, позволит установить механизм их взаимодействия с используемой прослойкой и его силу. Наконец, есть масса возможностей для исследования складок, морщин и измятостей графеновых листов.

Можно отметить и чисто теоретический интерес к изучению механических свойств графена. Например, такие исследования позволяют пересмотреть предположения, допускаемые в случае объёмного графита, а также устранить неопределённости при изучении дислокаций и

других дефектов в монокристаллах. Представленные в настоящем обзоре результаты исследований свидетельствуют о необходимости дальнейшего изучения этого уникального нового материала.

Список литературы

1. Silva S R P et al. (Eds) *Amorphous Carbon: State of Art. Proc. of the 1st Intern. Specialist Meeting on Amorphous Carbon, SMAC'97, Cambridge, 31 July–1 August 1997* (Singapore: World Scientific, 1998)
2. Bundy F P, Kasper J S J. *Chem. Phys.* **46** 3437 (1967)
3. Гончаров А Ф, Макаренко И Н, Стишов С М *ЖЭТФ* **96** 670 (1989); Goncharov A F, Makarenko I N, Stishov S M *Sov. Phys. JETP* **69** 380 (1989)
4. Hanfland M, Beister H, Syassen K *Phys. Rev. B* **39** 12598 (1989)
5. Utsumi W, Yagi T *Science* **252** 1542 (1991)
6. Zhao Y X, Spain I L *Phys. Rev. B* **40** 993 (1989)
7. Yagi T et al. *Phys. Rev. B* **46** 6031 (1992)
8. Mao W L et al. *Science* **302** 425 (2003)
9. Ribeiro F J et al. *Phys. Rev. B* **72** 214109 (2005)
10. Li Q et al. *Phys. Rev. Lett.* **102** 175506 (2009)
11. Umemoto K et al. *Phys. Rev. Lett.* **104** 125504 (2010)
12. Wang J-T, Chen C, Kawazoe Y *Phys. Rev. Lett.* **106** 075501 (2011)
13. Bundy F P et al. *Carbon* **34** 141 (1996)
14. Frank I W et al. *J. Vac. Sci. Technol.* **25** 2558 (2007)
15. Lee C et al. *Science* **321** 385 (2008)
16. Bhagavantam S, Bhimasenachar J *Proc. R. Soc. Lond. A* **187** 381 (1946)
17. Hearmon R F S *Rev. Mod. Phys.* **18** 409 (1946)
18. Prince E, Wooster W A *Acta Cryst.* **6** 450 (1953)
19. McSkimin H J, Bond W L *Phys. Rev.* **105** 116 (1957)
20. McSkimin H J, Andreatch P (Jr.) *J. Appl. Phys.* **43** 2944 (1972)
21. Елецкий А В *УФН* **177** 233 (2007); Eletsii A V *Phys. Usp.* **50** 225 (2007)
22. Ивановский А Л *Усп. химии* **68** 119 (1999); Ivanovskii A L *Russ. Chem. Rev.* **68** 103 (1999)
23. Бражкин В В *УФН* **179** 393 (2009); Brazhkin V V *Phys. Usp.* **52** 369 (2009)
24. Елецкий А В и др. *УФН* **181** 233 (2011); Eletsii A V *Phys. Usp.* **54** 227 (2011)
25. Фальковский Л А *УФН* **182** 1223 (2012); Falkovsky L A *Phys. Usp.* **55** 1140 (2012)
26. Варламов А А и др. *УФН* **182** 1229 (2012); Varlamov A A et al. *Phys. Usp.* **55** 1146 (2012)
27. Li Y et al. *Carbon* **50** 566 (2012)
28. Xu Z, Buehler M J *ACS Nano* **4** 3869 (2010)
29. Viculis L M, Mack J J, Kaner R B *Science* **299** 1361 (2003)
30. Shioyama H, Akita T *Carbon* **41** 179 (2003)
31. Braga S F et al. *Nano Lett.* **4** 881 (2004)
32. Shi X, Pugno N M, Gao H J. *Comput. Theor. Nanosci.* **7** 517 (2010)
33. Martins B V C, Galvão D S *Nanotechnology* **21** 075710 (2010)
34. Bets K V, Yakobson B I *Nano Res.* **2** 161 (2009)
35. Chuvilin A et al. *Nature Mater.* **10** 687 (2011)
36. Fujihara M et al. *J. Phys. Chem. C* **116** 15141 (2012)
37. Lim H E et al. *Nature Commun.* **4** 2548 (2013)
38. Jiang Y et al. *ACS Nano* **5** 2126 (2011)
39. Duan W H et al. *Carbon* **45** 1769 (2007)
40. Lee C et al. *Science* **321** 385 (2008)
41. Castro Neto A H et al. *Rev. Mod. Phys.* **81** 109 (2009)
42. Coluci V R et al. *Phys. Rev. B* **75** 125404 (2007)
43. Shi X et al. *Small* **6** 739 (2010)
44. Shi X et al. *Appl. Phys. Lett.* **96** 053115 (2010)
45. Li Y, Li H, Dong J, in *Innovative Graphene Technologies: Evaluation and Applications* Vol. 2 (Eds A Tiwari, A A Balandin) (Akron: Smithers Rapra Technol., 2013) p. 175
46. Xie X et al. *Nano Lett.* **9** 2565 (2009)
47. Braga S F et al. *Nano Lett.* **4** 881 (2004)
48. Chen Y, Lu J, Gao Z J. *Phys. Chem. C* **111** 1625 (2007)
49. Zhang Z, Li T *Appl. Phys. Lett.* **97** 081909 (2010)
50. Xia D et al. *Small* **6** 2010 (2010)
51. Sessi P et al. *Nano Lett.* **9** 4343 (2009)
52. Elias D C et al. *Science* **323** 610 (2009)

53. Pujari B S et al. *Phys. Rev. B* **84** 041402(R) (2011)
54. Zhu S, Li T J. *Phys. D Appl. Phys.* **46** 075301 (2013)
55. Zhu Z et al. *Nano Lett.* **4** 2255 (2004)
56. Jin W et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 10801 (2005)
57. Yu D, Liu F *Nano Lett.* **7** 3046 (2007)
58. Sidorov A et al. *Nanotechnology* **20** 055611 (2009)
59. Bellido E P, Seminario J M *J. Phys. Chem. C* **114** 22472 (2010)
60. Patra N, Wang B, Král P *Nano Lett.* **9** 3766 (2009)
61. Heath J R *ACS Symp. Ser.* **481** 1 (1991)
62. Hunter J M et al. *J. Phys. Chem.* **98** 1810 (1994)
63. Bunshah R F et al. *J. Phys. Chem.* **96** 6866 (1992)
64. Chuvilin A et al. *Nature Chem.* **2** 450 (2010)
65. Girit C Ö et al. *Science* **323** 1705 (2009)
66. Jia X et al. *Science* **323** 1701 (2009)
67. Lebedeva I V et al. *J. Phys. Chem. C* **116** 6572 (2012)
68. Ci L et al. *Nano Res.* **1** 116 (2008)
69. Iskandarov A M, Umeno Y, Dmitriev S V *Письма о материалах* **1** 143 (2011)
70. Zhu T, Li J *Prog. Mater. Sci.* **55** 710 (2010)
71. Li X et al. *Phys. Rev. B* **81** 245318 (2010)
72. Pellegrino F M D, Angilella G G N, Pucci R *Phys. Rev. B* **81** 035411 (2010)
73. Pellegrino F M D, Angilella G G N, Pucci R, in *GraphITA 2011. Selected Papers from the Workshop on Fundamentals and Applications of Graphene* (Carbon Nanostructures, Eds L Ottaviano, V Morandi) (Berlin: Springer, 2012) p. 165
74. Huang M et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** 7304 (2009)
75. Pellegrino F M D, Angilella G G N, Pucci R *Phys. Rev. B* **80** 094203 (2009)
76. Lee C et al. *Science* **321** 385 (2008)
77. Kim K S et al. *Nature* **457** 706 (2009)
78. Pellegrino F M D, Angilella G G N, Pucci R *Phys. Rev. B* **82** 115434 (2010)
79. Lu Q, Huang R *Int. J. Appl. Mech.* **01** 443 (2009)
80. Brenner D W et al. *J. Phys. Condens. Matter* **14** 783 (2002)
81. Lee C et al. *Science* **321** 385 (2008)
82. Яновский Ю Г и др. *Физ. мезомех.* **12** (4) 61 (2009); Yanovsky Yu G et al. *Phys. Mesomech.* **12** 254 (2009)
83. Jin Y, Yuan F G *J. Nanosci. Nanotechnol.* **5** (11) 1 (2005)
84. Brenner D W *Phys. Rev. B* **42** 9458 (1990)
85. Kudin K N, Scuseria G E, Yakobson B I *Phys. Rev. B* **64** 235406 (2001)
86. Van Lier G et al. *Chem. Phys. Lett.* **326** 181 (2000)
87. Konstantinova E, Dantas S O, Barone P M V B *Phys. Rev. B* **74** 035417 (2006)
88. Tomblor T W et al. *Nature* **405** 769 (2000)
89. Jiang J-W, Wang J-S, Li B *Phys. Rev. B* **80** 113405 (2009)
90. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Теория упругости* (М.: Физматлит, 2003); Landau L D, Lifshitz E M *Theory of Elasticity* (Oxford: Pergamon Press, 1986)
91. Krishnan A et al. *Phys. Rev. B* **58** 14013 (1998)
92. Blakslee O L et al. *J. Appl. Phys.* **41** 3373 (1970)
93. Sánchez-Portal D et al. *Phys. Rev. B* **59** 12678 (1999)
94. Zhang G, Li B *J. Chem. Phys.* **123** 114714 (2005)
95. Chang C W et al. *Phys. Rev. Lett.* **97** 085901 (2006)
96. Галашев А Е, Дубовик С Ю *ФТТ* **55** 1859 (2013); Galashev A E, Dubovik S Yu *Phys. Solid State* **55** 1976 (2013)
97. Frank O et al. *ACS Nano* **4** 3131 (2010)
98. Schadler L, Galiotis C *Int. Mater. Rev.* **40** 116 (1995)
99. Hanfland M, Beister H, Syassen K *Phys. Rev. B* **39** 12598 (1989)
100. Novoselov K S et al. *Science* **306** 666 (2004)
101. Ferrari A C et al. *Phys. Rev. Lett.* **97** 187401 (2006)
102. Yu T et al. *J. Phys. Chem. C* **112** 12602 (2008)
103. Mohiuddin T M G et al. *Phys. Rev. B* **79** 205433 (2009)
104. Huang M et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** 7304 (2009)
105. Tuinstra F, Koenig J L *J. Chem. Phys.* **53** 1126 (1970)
106. Thomsen C, Reich S *Phys. Rev. Lett.* **85** 5214 (2000)
107. Piscanec S et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 185503 (2004)
108. Galiotis C, Batchelder D N *J. Mater. Sci. Lett.* **7** 545 (1988)
109. Zhou S Y et al. *Nature Mater.* **6** 770 (2007)
110. Ribeiro R M et al. *Phys. Rev. B* **78** 075442 (2008)
111. Giovannetti G et al. *Phys. Rev. B* **76** 073103 (2007)
112. Ni Z H et al. *ACS Nano* **2** 2301 (2008)
113. Okamoto S, Ito A, in *Proc. of the Intern. MultiConf. of Engineers and Computer Scientists, IMECS 2012, March 14 – 16, 2012, Hong Kong* Vol. 1 (Hong Kong: Newswood Ltd, 2012)
114. Matsunaga K, Iwamoto Y *J. Am. Ceramic Soc.* **84** 2213 (2001)
115. Frank O et al. *Nano Lett.* **4** 3131 (2010)
116. Tsoukleri G et al. *Small* **5** 2397 (2009)
117. Neek-Amal M, Peeters F M *Appl. Phys. Lett.* **97** 153118 (2010)
118. Tapasztó L et al. *Phys. Rev. B* **78** 233407 (2008)
119. Neubeck S et al. *Phys. Status Solidi B* **247** 2904 (2010)
120. Kowaki Y et al. *J. Phys. Condens. Matter* **21** 064202 (2009)
121. Nordlund K, Keinonen J, Mattila T *Phys. Rev. Lett.* **77** 699 (1996)
122. Hao F, Fang D, Xu Z *Appl. Phys. Lett.* **99** 041901 (2011)
123. Garaj S, Hubbard W, Golovchenko J A *Appl. Phys. Lett.* **97** 183103 (2010)
124. Krashenninnikov A V, Banhart F *Nature Mater.* **6** 723 (2007)
125. Nelayev V, Mironchik A *Mater. Phys. Mech.* **9** 26 (2010)
126. Kogeshima H et al. *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** 070115 (2011)
127. Галашев А Е, Галашева А А *Химия высоких энергий* **48** 142 (2014); Galashev A E, Galasheva A A *High Energy Chem.* **48** 112 (2014)
128. Lehtinen O et al. *Nanotechnology* **22** 175306 (2011)
129. Standop S et al. *Nano Lett.* **13** 1948 (2013)
130. Моливер С С, Зимагуллов Р Р, Семенов А Л *Письма в ЖТФ* **37** (14) 68 (2011); Moliver S S, Zimagullov R R, Semenov A L *Tech. Phys. Lett.* **37** 678 (2011)
131. Meyer J C et al. *Nano Lett.* **8** 3582 (2008)
132. Marton D et al. *Surf. Sci.* **326** L489 (1995)
133. Thrower P A, Mayer R M *Phys. Status Solidi A* **47** 11 (1978)
134. Maeta H, Iwata T, Okuda S *J. Phys. Soc. Jpn.* **39** 1558 (1975)
135. Pereira V M et al. *Phys. Rev. Lett.* **96** 036801 (2006)
136. Pereira V M, Lopes dos Santos J M B, Castro Neto A H *Phys. Rev. B* **77** 115109 (2008)
137. Peres N M R, Guinea F, Castro Neto A H *Phys. Rev. B* **73** 125411 (2006)
138. Xhie J et al. *Phys. Rev. B* **43** 8917 (1991)
139. Ouyang M, Huang J-L, Lieber C M *Phys. Rev. Lett.* **88** 066804 (2002)
140. Rutter G M et al. *Science* **317** 219 (2007)
141. Ahlgren E H, Kotakoski J, Krashenninnikov A V *Phys. Rev. B* **83** 115424 (2011)
142. Miller J C, Haglund R F (Jr.) (Eds) *Laser Ablation and Desorption* (San Diego: Academic Press, 1998)
143. Lehtinen O et al. *Phys. Rev. B* **81** 153401 (2010)
144. Wang H et al. *Nano Lett.* **12** 141 (2012)
145. Bellido E P, Seminario J J *J. Phys. Chem. C* **116** 4404 (2012)
146. Lemme M C et al. *ACS Nano* **3** 2674 (2009)
147. Bell D C et al. *Nanotechnology* **20** 455301 (2009)
148. Ziegler J F, Biersack J P, Littmark U *The Stopping and Range of Ions in Matter* (New York: Pergamon, 1985)
149. Wang Y et al. *Nano Lett.* **9** 220 (2009)
150. Yang H-X et al. *Phys. Rev. B* **84** 214404 (2011)
151. Wang W L, Meng S, Kaxiras E *Nano Lett.* **8** 241 (2008)
152. Zhang Z et al. *Phys. Rev. B* **81** 155428 (2010)
153. Nanda B R K et al. *New J. Phys.* **14** 083004 (2012)
154. Ma Y et al. *New J. Phys.* **6** 68 (2004)
155. Yazyev O V, Helm L *Phys. Rev. B* **75** 125408 (2007)
156. Zhang Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **99** 107201 (2007)
157. Yu D et al. *Nano Res.* **1** 56 (2008)
158. Fujita M, Wakabayashi K, Nakada K *J. Phys. Soc. Jpn.* **65** 1920 (1996)
159. Klein D J *Chem. Phys. Lett.* **217** 261 (1994)
160. Jiang D, Sumpter B G, Dai S *J. Chem. Phys.* **126** 134701 (2007)
161. Hod O et al. *Nano Lett.* **7** 2295 (2007)
162. Wang Z et al. *Physica B* **405** 3895 (2010)
163. Rigo V A et al. *Phys. Rev. B* **79** 075435 (2009)
164. Ushhiro M et al. *Phys. Rev. B* **73** 144103 (2006)
165. Wang Z, Xiao J, Li M *Appl. Phys. A* **110** 235 (2013)
166. Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865 (1996)
167. Gunlycke D et al. *Appl. Phys. Lett.* **91** 112108 (2007)
168. Wolf S A et al. *Science* **294** 1488 (2001)
169. Koskinen P et al. *Phys. Rev. Lett.* **98** 015701 (2007)
170. Koskinen P, Malola S, Häkkinen H *Phys. Rev. Lett.* **101** 115502 (2008)

171. Lee Y H, Kim S G, Tománek D *Phys. Rev. Lett.* **78** 2393 (1997)
172. Hua X et al. *Nanotechnology* **11** 85 (2000)
173. Kobayashi Y et al. *Phys. Rev. B* **73** 125415 (2006)
174. Li X et al. *Science* **319** 1229 (2008)
175. Gan Y et al. *New J. Phys.* **10** 023022 (2008)
176. Hu J, Ruan X, Chen Y P *Nano Lett.* **9** 2730 (2009)
177. Nosé S *J. Chem. Phys.* **81** 511 (1984)
178. Hoover W G *Phys. Rev. A* **31** 1695 (1985)
179. Savvatimskiy A I *Carbon* **43** 1115 (2005)
180. Zakharchenko K V et al. *J. Phys. Condens. Matter* **23** 202202 (2011)
181. Kim S G, Tománek D *Phys. Rev. Lett.* **72** 2418 (1994)
182. Zhang K, Stocks G M, Zhong J *Nanotechnology* **18** 285703 (2007)
183. Colonna F et al. *Phys. Rev. B* **80** 134103 (2009)
184. Los J H et al. *Phys. Rev. B* **72** 214102 (2005)
185. Baichi M et al. *J. Nucl. Mater.* **349** 57 (2006)
186. Ramanathan T et al. *Nature Nanotechnol.* **3** 327 (2008)
187. Rafiee M A et al. *ACS Nano* **3** 3884 (2009)
188. Titov A V, Kral P, Pearson R *ACS Nano* **4** 229 (2010)
189. Li Q Q et al. *Compos. Sci. Technol.* **69** 1193 (2009)
190. Sun Y, Chen Q F *Appl. Phys. Lett.* **95** 021901 (2009)
191. Song H Y, Zha X W *Physica B* **403** 559 (2008)
192. Song H Y, Zha X W *Commun. Theor. Phys.* **54** 143 (2010)
193. Inoue S, Matsumura Y *Chem. Phys. Lett.* **469** 125 (2009)
194. Inoue S, Matsumura Y *Chem. Phys. Lett.* **464** 160 (2008)
195. Khomyakov P A et al. *Phys. Rev. B* **79** 195425 (2009)
196. Brenner D W et al. *J. Phys. Condens. Matter* **14** 783 (2002)
197. Gao F, Bacon D J, Ackland G J *Phil. Mag. A* **67** 275 (1993)
198. Галашев А Е *ЖТФ* **84** (4) 1 (2014); Galashev A E *Tech. Phys.* **59** 467 (2014)
199. Галашев А Е, Полухин В А *ФТТ* **55** 1620 (2013); Galashev A Y, Polukhin V A *Phys. Solid State* **55** 1733 (2013)
200. Галашев А Е, Полухин В А *ФТТ* **55** 2250 (2013); Galashev A Y, Polukhin V A *Phys. Solid State* **55** 2368 (2013)
201. Tersoff J *Phys. Rev. B* **37** 6991 (1988)
202. Tersoff J *Phys. Rev. B* **41** 3248 (1990)
203. Stuart S J, Tutein A V, Harrison J A *J. Chem. Phys.* **112** 6472 (2000)
204. Rafii-Tabar H *Phys. Rep.* **325** 239 (2000)
205. Fang T-H, Wu J-H *Comput. Mater. Sci.* **43** 785 (2008)
206. Moseler M et al. *ACS Nano* **4** 7587 (2010)

Mechanical and thermal stability of graphene and graphene-based materials

A.E. Galashev, O.R. Rakhmanova

*Institute of Industrial Ecology, Ural Branch of Russian Academy of Sciences,
ul. Sof'i Kovalevskoi 20, 620990 Ekaterinburg, Russian Federation
E-mail: galashev@ecko.uran.ru, rahmanova@ecko.uran.ru*

Graphene has rapidly become one of the most popular materials for technological applications and a test material for new condensed matter ideas. This paper reviews graphene mechanical properties and their related effects that have recently been discovered experimentally or predicted theoretically or by simulation. Topics discussed are of key importance for graphene's use in integrated electronics, thermal materials and electromechanical devices and include the following: graphene transformation to other sp^2 hybridization forms; stability to stretching and compression; ion-beam-induced structural modifications; how defects affect the electronic properties; thermal stability (including that of related composites).

PACS numbers: **61.48** – c, 65.80.Ck, 68.65.Pq, 72.80.Vp

DOI: 10.3367/UFNr.0184.201410c.1045

Bibliography — 206 references

Received 20 December 2013, revised 5 February 2014

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **184** (10) 1045 – 1065 (2014)

Physics – Uspekhi **57** (10) (2014)