二维材料中的缺陷及其拓扑、几何效应

徐志平

清华大学工程力学系, 微纳力学与多学科交叉创新研究中心, 教育部应用力学重点实验室, 北京 100084

E-mail: xuzp@tsinghua.edu.cn

2015-04-13 收稿, 2015-06-11 修回, 2015-06-11 接受, 2015-11-06 网络版发表

国家自然科学基金(11222217)资助

摘要 晶体材料中的缺陷会引发局部的形变与应力, 从而对材料力学性质、输运行为等物理特性产生影响, 这在低维材料中尤为显著. 近几年来在石墨烯等二维材料的相关研究中发现了多种类型的缺陷, 这些缺陷对其材料性能具有一定的调控功能, 且与块体材料中的行为有一定区别, 因而其物理机制值得探究. 本文将介绍相关的研究进展, 特别是缺陷在影响材料行为时的几何与拓扑效应, 并讨论其在二维材料晶体生长、低维结构材料设计等方面的意义.

关键词 二维材料, 石墨烯, 缺陷, 拓扑结构, 几何效应

1 二维晶体材料中的缺陷

二维材料是近几年来备受关注的—种低维结构, 由—或数层原子在二维空间或具有一定厚度尺寸的准二维空间中排列组成. 相关研究已经发现并实现单原子层分离的石墨烯、六方氮化硼、二氧化硅等结构包括具有平移对称性的晶体和—无序非晶等结构. 这些二维材料具有一定的结构稳定性, 且相对于—维材料和体材料而言更容易采用表面表征等技术进行研究, 因此可作为探讨材料结构物性关联的平台^[1]. 另—方面, 从材料设计的角度而言, 二维材料可作为构筑纤维、薄膜、体材料的基本单元. 因为二维材料中所有原子都暴露在环境中, 可进行充分的修饰、改性, 因而可以实现由下而上的理性材料设计^[2,3].

晶体在形核、生长过程或是材料使用中不免会产生—定数量的缺陷, 而这将会影响其物理性质以及材料性能. 举例而言, 脆性材料中的缺陷将会导致局部的应力集中, 从而在受载时萌生裂纹而导致材料

破坏; 半导体的热、电输运特性依赖于缺陷的浓度和分布, 缺陷的存在可导致电子、声子波动在材料中的局域化^[4]. 从天然石墨或高定向热解石墨中剥离出的石墨烯具有面内多晶的微观结构, 通过化学气相沉积生长的石墨烯薄膜也是如此, 其单晶尺度大多在数百微米上下. 目前的材料制备手段已经可以获得厘米尺度的单晶石墨烯样品, 而宏观应用中大面积石墨烯中的晶界处或单晶畴内都会有缺陷的存在^[5]. 图1中总结了单层石墨烯内常见的原子尺度缺陷类型及其结构, 包括空位和5, 7, 8等非六边形等^[6-8]. 在几何上这些缺陷可以通过旋错、位错这些拓扑缺陷及其组合的模型进行描述, 这为其力学行为的研究提供了理论基础^[9]. 举例而言, —对5/7边形可认为是二维晶体内的刃位错或—对正负60°旋错, 而5/8/5缺陷是—个位错偶极子等.

基于位错理论, 石墨烯中最常见的5/7和5/8/5拓扑缺陷可使用位错理论中表征晶格失配的Burgers矢量描述. 对图1所示的石墨烯结构, 可建立二维六方晶格, 晶格常数为 $a = 0.246 \text{ nm}$. 其二维基矢分别为

引用格式: 徐志平. 二维材料中的缺陷及其拓扑、几何效应. 科学通报, 2016, 61: 501–510

Xu Z P. Defects in two-dimensional materials: Topological and geometrical effects (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 501–510, doi: 10.1360/N972015-00383

图1 (网络版彩色)石墨烯中的缺陷。(a) 多晶石墨烯晶界中的5,7边形结构。图中的标尺分别为0.8 nm^[6];(b),(c) 多晶石墨烯中缺陷和无缺陷处的碳碳键长分布,其中长度的单位是pm^[6];(d) 石墨烯中55/8/55边形组成的线缺陷^[7];(e),(f) 石墨烯中孤立刃位错的原子结构和模拟透射电子成像图^[8];(g),(h) 石墨烯中孤立单原子空位、双原子空位或5/8/5缺陷原子结构和模拟透射电子成像图^[8]

Figure 1 (Color online) Defects in graphene. (a) Pentagons and heptagons in graphene grain boundaries. The scale bar is 0.8 nm^[6]; (b), (c) distribution of C-C bond length in the pristine and defective regions of polycrystalline graphene. The unit is pm^[6]; (d) 55/8/55 line defects in graphene^[7]; (e), (f) the atomic structure model and simulated TEM image of a single edge-dislocation in graphene^[8]; (g), (h) atomic structure models and simulated TEM images of mono-vacancy, di-vacancy and 5/8/5 defects in graphene^[8]

$\mathbf{a}_1 = (3a/2, \sqrt{3}a/2)$, $\mathbf{a}_2 = (3a/2, -\sqrt{3}a/2)$, 于是可定义 Burgers矢量为

$$\mathbf{b} = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2 \quad (1)$$

的二维刃位错可记为 (n, m) , 其中 n 和 m 是整数。根据这一定义^[10], $\mathbf{b} = (1, 0)$ 或 $(1, 1)$ 的位错包含一个5/7边形对, 可分别等价在单晶石墨烯中插入一系列沿其晶格扶手椅或锯齿方向周期的碳原子。此类位错沿一个方向的线性堆积可以形成取向不同的石墨烯单晶畴之间的晶界, 其两侧晶体取向的夹角由Frank方程

$$\theta = 2\arcsin|\mathbf{b}|/2d \quad (2)$$

给出, 这里 d 是位错核之间的距离。类似地, 多晶石墨烯中的晶界可以由 $(1, 0) + (0, 1)$ 等类型的位错堆积产生。

除了5/7边形的堆积之外, 实验观察中也发现了5/8/5型的缺陷^[7,8]。此缺陷对应于晶格中的双空位, 亦可认为是2个反向位错构成的偶极子^[9]。拓扑缺陷的产生改变了石墨烯内电子密度的分布。成对的5/8/5缺陷的线性排列, 即55/8/55结构, 可以在石墨烯内形成准一维的金属线结构。类似地, 单空位也可以认为是刃位错偶极子结构松弛后的稳定结构, 对石墨烯的物理特性有一定的影响^[11]。

拓扑缺陷的存在可使得材料的内部产生应力累积, 这一点随着结构几何维度的降低而更为显著。考

虑弹性体中的一处应力集中, 其远端应力场随距离 r 逐渐衰减的程度可由公式

$$\sigma \sim r^{-(d-1)} \quad (3)$$

进行描述, 其中, d 是几何维度。由此可见相对于三维体相材料, 二维材料中缺陷所产生的应力场范围更广, 可延展至数个晶格常数的距离。

在远离缺陷中心数个晶格常数以上的尺度内, 其影响可以通过连续介质力学模型进行描述, 这一点已通过连续介质力学和原子模拟的比较研究进行验证^[12,13]。对于六方晶格中的孤立5, 7边形缺陷, 可认为是正、负60°旋错。而它们组成的距离为 $2a$ 的5/7旋错对所产生的应力场可由弹性理论给出, 即

$$\sigma_{xx,yy} = A \left[\frac{1}{2} \ln \frac{x^2 + (y-a)^2}{x^2 + (y+a)^2} \pm \frac{x^2}{x^2 + (y+a)^2} \mp \frac{x^2}{x^2 + (y-a)^2} \right], \quad (4)$$

$$\sigma_{xy} = A \left[\frac{x(y+a)}{x^2 + (y+a)^2} - \frac{x(y-a)}{x^2 + (y-a)^2} \right].$$

这里 $\sigma_{\alpha\beta}$ ($\alpha\beta = x, y$)是二维材料面内的应力场, 而 A 是1个标度因子, 描述该应力场的幅度。

同样, 1个5/7边形对也可以用刃位错的弹性模型

给出^[13], 即

$$\begin{aligned}\sigma_{xx} &= B \frac{-y(3x^2 + y^2)}{(x^2 + y^2)^2}, \sigma_{yy} = B \frac{y(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}, \\ \sigma_{xy} &= B \frac{x(x^2 - y^2)}{(x^2 + y^2)^2}.\end{aligned}\quad (5)$$

这里的 B 描述其应力场的幅度. 需要指出的是, 因为在位错核近似中5/7边形之间的距离被认为是零, 因此相对于旋错对模型, 刃位错模型难以捕捉应力的近场特性, 且当多个位错组成密度较高的集合时其描述亦会有偏差.

根据这些基于弹性理论的结果, 我们不仅可以研究拓扑缺陷对材料面内力学性质的影响, 亦可采用弹性板的模型预测其所导致的几何效应, 即面外的变形^[14]. 只有在位错核附近1个晶格尺度上下距离 r 的区域内, 弹性应力场 $1/r$ 的奇异型无法描述真实的晶格畸变. 这时, 原子模拟等方法可以给出定量的预测^[13].

2 缺陷的拓扑效应

石墨烯在表面沉积生长时, 通常首先在多处成核, 然后分别长大, 直至相遇. 由于石墨烯和大部分基底相互作用较弱, 且基底表面通常为多晶织构, 各生长核及其晶畴之间难有相同的晶体取向. 长大的单晶核在边界相遇并形成连续薄膜时, 由于拓扑的要求必然会产生非六边形的缺陷. 当单晶边界在面内融合时, 根据各种面内缺陷形成能的比较可知5, 7边形是最为稳定的拓扑缺陷形式^[15]. 据此, 1个具有代表性的多晶石墨烯结构可由图2中的模型进行描述.

对于晶界两侧单晶畴取向不一致的情形, 若晶界内堆积的是规则排列的位错序列, 则位错的堆积将不可避免地在直晶界端点处产生应力集中. 根据前述Frank方程(2)可知, 对于等间距的位错堆积, 其线密度为 $1/d = \theta/2\arcsin|b|$. 在位错排列周围, 由晶格畸变产生的应力将具有极性, 在5, 7边形一侧将分别形成压缩、拉伸应力的堆积. 根据产生应力场随距离位错核距离 r 的 $1/r$ 衰减形式, 可知1个有限长度为 l 的晶界两端将产生相应的压缩和拉伸应力堆积幅值为 $|\sigma_c| \sim \log l$. 而对于图2中所示, 具有均匀六边形晶格结构的多晶石墨烯模型, 在3个晶界交汇处将必定会有最强的应力集中, 且其幅度与晶粒尺寸和取向

相关. 对于晶粒大小为 l 的多晶石墨烯, 其在面内拉伸力学测试中得到的表观拉伸强度将由单晶石墨烯内禀强度 σ_1 和拉伸应力堆积 σ_c 决定, 为

$$\sigma_b = \sigma_1 - \sigma_c \sim -\log l. \quad (6)$$

这一拉伸强度值随晶粒大小增加而减小的尺度依赖性与多晶金属、陶瓷的Hall-Petch行为类似, 但其本质略有不同. 这里的尺度效应是晶界处有序的位错直线堆积所造成, 所以亦被称为赝Hall-Petch关系^[16].

类似地, 当晶界由5/8/5位错偶极子所构成的准一维结构组成时也会产生相应的应力堆积. 但是与5/7位错的直接堆积不同, 5/8/5缺陷在沿排列方向只产生压缩的应力堆积, 而垂直排列方向的应力堆积仅局域在缺陷附近. 由于5/8/5缺陷相当于1个双空位结构, 其本身将会引发二维材料内的局部拉伸应力而降低材料表观拉伸强度, 而长度为 l 的55/8/55位错偶极子堆积将在其端部产生 $\sim \log l$ 的压缩应力堆积, 因此该缺陷堆积结构可以减弱由于该缺陷产生而导致的表观拉伸强度减弱^[13].

拓扑缺陷的规则排列在石墨烯内部产生随排列长度增长的应力. 在石墨烯晶体生长多晶融合阶段, 较长的堆积从能量角度来说是不利的. 因此在生长的过程中碳原子的键合可能会通过形成多个取向不一致的短缺陷排列来减小晶界处所必需的形成能. 最近的实验观测也证实了这一点^[17]. 图3中示意性地绘出了一个较为真实的晶界几何构型. 拓扑缺陷的短线性堆积或者其他类型的缺陷, 例如孔洞、化学修饰等, 都会产生局部应力场, 其幅值在实际的材料样品中具有一定的随机分布. 对于具有大量这些独立并具有一定随机性缺陷的石墨烯, 其强度将由材料中最为薄弱处决定. 因此与由赝Hall-Petch关系决定的纳晶石墨烯相比, 具有大或不规则多晶织构以及其他类型缺陷的石墨烯的表观强度将具有统计性. 对于相同大小的样品, 若认为缺陷及其导致的局部拉伸应力满足一定的统计分布, 其表观强度将随着缺陷密度的减小, 或者晶粒尺寸的增加而得到提高并趋近于单晶石墨烯的理想强度, 即 $\sigma_b \sim \log l$ ^[13,18]. 因此, 综合这些讨论, 多晶石墨烯的表观拉伸强度对晶粒尺寸的依赖性可总结如图3中的结果.

3 缺陷的几何效应

作为单原子层材料, 石墨烯的弯曲刚度 κ 仅为 ~ 1

图2 (网络版彩色)多晶石墨烯的力学特性. (a) 六边形单晶构成的石墨烯多晶模型结构, 晶界中包含大量的5, 7边形对; (b) 不同大小晶粒的拉伸应力应变曲线^[16]

Figure 2 (Color online) Mechanical properties of polycrystalline graphene. (a) Polycrystalline graphene models with hexagonal domains, where the grain boundaries are composed of pentagon-heptagon defect pairs; (b) tensile stress-strain relationship of polycrystalline graphene with grain sizes ranging from 1 to 5 nm^[16]

图3 (网络版彩色)多晶石墨烯模型示意及其强度与尺度的依赖关系. (a) 从降低能量和应力堆积的角度出发, 当多晶石墨烯中晶粒较大时, 晶界更可能是很多小直线段的组合; (b) 这些小直线段或其他类型缺陷的存在导致了在其端部具有一定随机分布的局部应力集中. 因而在晶粒尺度较大时随着晶粒尺度增加, 相同样品尺寸下缺陷和应力集中密度降低, 而表现拉伸强度得到提高. 这一统计性的强度效应区别于纳米尺度直线晶界包含5/7位错和5/8/5时的赝Hall-Petch效应^[13], 最终随着晶畴的增加材料的强度趋近与单晶石墨烯的理想强度

Figure 3 (Color online) An illustrative model of polycrystalline graphene and its size-dependent material strength under tension. (a) The formation of grain boundaries in graphene favors a combination of short dislocation-queue segments, to reduce lattice distortion and stress accumulation in the structure; (b) the random distribution of these segments and other defects lead to a distributed stress concentration, which leads to a statistical size-dependence of the tensile strength, which dominates at a length scale much larger than the length of straight dislocation (5/5) and dislocation dipole (5/8/5) pileups^[13]

eV, 因此在悬空或者溶液环境下容易发生大幅度的热涨落位移和形变. 由薄膜面外位移热涨落的统计力学分析可知其面元法线退关联的持续长度为^[19]

$$\xi = a \exp(4\pi\kappa/\alpha k_B T), \quad (7)$$

其中, a 是微观距离, 即石墨烯原胞大小, 而 α 是量级为1的常数. 在室温环境下, 由 $\kappa \gg k_B T = 25.6 \text{ meV}$ 可知这时石墨烯二维特性可得到较好的维持. 不过值得注意的是, 由于石墨烯层间具有较高的表面能 $\gamma = 9.05 \text{ meV}/\text{\AA}^2$, 多层石墨烯之间或者单层石墨烯各部分之间可形成稳定的接触, 因此较大片的石墨烯在边缘处通常会形成折叠的形貌^[20].

如果石墨烯1个维度的几何尺寸较小, 例如石墨烯的条带结构, 其热涨落行为将近似为一维材料. 热力学分析给出的持续长度为

$$\xi = \kappa w/k_B T, \quad (8)$$

其中, w 是条带的宽度. 对于室温环境下 $w = 1 \text{ nm}$ 的石墨烯纳米条带, ξ 仅为35 nm. 超过这一长度的石墨烯条带将失去沿长边方向空间取向的相关性, 并可因各部分之间的van der Waals吸附性能卷曲的形貌^[21].

石墨烯的几何形貌不仅依赖于环境的热扰动及其几何尺寸, 也受控于其中的缺陷结构. 除了前面讨论到的诱导材料内部产生应力之外, 拓扑缺陷的存在还会引发结构的变形, 而这在石墨烯等弯曲刚度很低的二维材料中效应尤其显著. 图4中所示, 二维六方晶格中的单个5, 7边形缺陷将诱发其偏离平面构型, 并分别产生具有正、负曲率的锥、马鞍形状, 具有随距离发散的位移场. 类似地, 5/7位错及其堆积也会使碳原子产生一定的面外位移, 其位移场可通过面内应力的计算和描述平板弯曲的Föppl-Von Kar

图4 缺陷诱发石墨烯平面结构的畸变. (a) 六方晶格中正、负旋错所诱发的锥形、马鞍形畸变; (b) 石墨烯中5, 7边形旋错、5/7位错和5/8/5位错偶极子所诱发的晶格形变, 其中原子的势能用颜色来表示^[13]

Figure 4 Geometrical distortion of graphene induced by topological defects. (a) Out-of-plane distortion induced by positive and negative disclinations in the hexagonal lattice; (b) lattice distortion of graphene induced by disclinations, dislocations and dislocation dipoles. The colors depict atomic energies^[13]

man方程进行预测^[14].

因为促使石墨烯等二维材料产生了一定的面外位移, 热涨落或者拓扑缺陷产生所诱导的局部弯曲结构会改变其等效拉伸和弯曲刚度. 不同的是, 前者所产生的位移随时间会有涨落和演化, 而后者存在和结构相对来说较为稳定. 对于后者, 统计力学的分析指出平均面外位移为 h_v 的结构将使得其等效拉伸、剪切刚度 Y_{eff} , G_{eff} 和弯曲刚度 κ_{eff} 相应地降低和增加, 并且具有以下标度关系^[22]:

$$Y_{\text{eff}}, G_{\text{eff}} \sim (Y/\kappa)^{1/2}/h_v, \kappa_{\text{eff}}/\kappa \sim h_v(Y/\kappa)^{1/2}, \quad (9)$$

这里 Y 和 κ 为二维材料的面内Young氏模量和弯曲刚度, 其中 Y 的幅值随缺陷的引入会有所下降. 因而缺陷的引入可以有效地提高石墨烯的弯曲刚度, 减弱热涨落的影响, 从而有利于其保持平面结构. 有研究也将这种涨落所致刚度的变化与实验中观测到的石墨烯高弯曲刚度进行关联, 认为缺陷或热涨落导致的面外位移可大大增强石墨烯的等效弯曲刚度^[23].

由于石墨烯自身较好的力学特性以及实验上操控单原子层材料的困难, 缺陷给石墨烯面内力学性质, 特别是强度特性, 带来的影响难以通过拉伸试验来进行研究. 目前关于石墨烯强度的研究主要分为2类. 其中一类是通过在石墨烯内预置裂纹缺陷从而研究其断裂行为^[24,25], 另一类是通过原子力显微术或纳米压痕技术进行局部的探测. 第1类方法由于在二维材料内部预置了裂纹, 其测试结果难以反映材

料本身的性能. 而在第2类方法中, 虽然二维材料在局部载荷下的力学响应和面内载荷下的行为有显著区别, 但在小变形、线弹性膜理论的假设下仍可以通过理论分析得到的公式:

$$\begin{aligned} f &= \sigma_0^{2D} \pi a \delta / a + Y q^3 a (\delta / a)^3, \\ q &= 1 / (1.049 - 0.15v - 0.16v^2), \\ \sigma^{2D} / t &= (f Y t / 4 \pi R)^{1/2}. \end{aligned} \quad (10)$$

对压痕实验的测量结果进行描述, 由压入阶段力位移实验数据反推出面内力学特性. 实验中将厚度为 t 的二维材料平铺在具有孔径为 $2a$ 的多孔基体表面, 用尺寸在 $2R$ 的压头进行压痕测量. 二维材料内部有预应力 σ_0^{2D} , 其面内Young氏模量和Poisson比为 Y 和 v . 根据公式(5)可计算压痕力 f 和压入深度 δ 的关系, 并通过 f 计算二维材料的面内应力 σ^{2D} 以及其强度. 虽然这些研究对于单晶石墨烯的纳米压痕测量给出了和理论预测接近的刚度、强度数值, 然而理论分析表明, 含缺陷石墨烯局部的力学响应强烈依赖于压入位置的应力堆积^[6,26-29]. 考虑到局部应力场的衰减, 这一信号并不能直接反应整个多晶石墨烯等含缺陷石墨烯的面内力学特性. 当二维材料内包含一定密度的缺陷时, 其拉伸刚度为材料整体的平均性能, 而强度依赖于材料内最为薄膜的一点, 却是1个局部的量. 因此当材料非均匀时, 压痕技术只可以比较好地反映材料局部的力学响应, 特别是当压入位置为缺陷所在之处时. 还需要指出的是, 公式(10)未能考虑薄膜压入深度较大时的几何响应, 以及其

尺度 a 较小时弯曲变形的贡献^[29,30].

除此之外, 由于拓扑缺陷引发的局部面外变形亦对其局部力学响应有较大的影响. 举例而言, 正高斯曲率的缺陷在压痕这类局部测试条件下有刚化、强化的效果, 而负高斯曲率部分则软化、弱化. 通过构建在晶界处具有多种类型拓扑缺陷的多晶石墨烯模型, 相关的研究指出了面外位移和局部力学响应之间的关系, 如图5中所示. 这一发现说明在解释纳米压痕技术得到的材料局部力学特性时需要考虑缺陷的贡献, 而拓扑缺陷的存在可以局部地改变二维材料的力学响应^[29]. 由于在复合材料、微纳米机械电子

器件等应用中石墨烯多承受面内载荷, 因此能直接反石墨烯面内力学特性的实验手段是值得探究的.

4 讨论与展望

体相材料中的缺陷往往处于材料的内部, 难以直接成像观察或进行控制. 相比之下, 得益于表面技术的发展, 二维材料缺陷的表征与控制可以通过透射电子、扫描探针等多种显微技术进行原子尺度的研究. 实验研究不仅可以解析各种类型的缺陷的结构^[8], 也能观察、研究其生长、灭亡、运动等动力学

图 5 拓扑缺陷的几何效应. (a) 在纳米压痕实验中, 二维材料固有几何形变对其力学响应影响的示意图, 以及多晶石墨烯中的晶界结构; (b)–(e) 多晶石墨烯晶界汇集处的力学响应, 其中实心符号代表晶体薄膜中心有单个五或七边形, 空心符号指三晶界交汇处有五或七边形的情形. 从结果可以看出压痕实验给出的刚度、强度结果依赖于压入处晶格的局部拓扑结构以及其固有的初始几何形变 d_0 ^[29]

Figure 5 Geometrical effects in the mechanical response of graphene with defects. (a) Geometrical distortion induced by the defects in grain boundaries and its effect in the nanoindentation tests; (b)–(e) mechanical responses probed by the nanoindenter at the tri-junctions of grain boundaries^[29]. The solid symbols denote pristine graphene and graphene membrane with a pentagon/heptagon at the center. The open symbols are results for graphene consisting of tri-junctions, with a pentagon/heptagon at the membrane center.

行为^[31]。这些研究和相关的发现对材料物理研究提出了一系列的问题,也为微纳米材料与结构的制备、设计提供了难得的机遇。

4.1 晶界的形成与晶体生长

二维材料晶界的形成在其连续薄膜生长的最后阶段。虽然周期性的位错等排列不会带来晶界中能量和应力集中随晶界长度的发散^[12,32],但是根据前面的讨论,受空间限制的有限长晶界中不可避免会导致材料内部出现较高的能量累积^[13,16]。在二维材料的生长中,如果可以通过其与基底材料的结合以及基底的对称性对单晶晶核进行控制,可以获得大面积单晶石墨烯或者具有特征缺陷、晶界结构的二维材料。如果邻近单晶的确具有不同的取向,从降低能量的角度出发,位错的排列将会尽量避免形成长直线的排列,而分解成一些短线段的组合^[17,33]。而当基底与石墨烯的结合可使其实现外延生长时,将可以得到由多个具有相同取向单晶组成的大片晶体^[34,35]。

4.2 晶体与非晶的形成与转变机制

材料的晶体-非晶转变是理解原子间相互作用与

材料微结构与其宏观性能之间关联的重要课题。通过电子或其他粒子的辐照,可以在石墨烯、二硫化钼等二维材料中创建位错、空位等缺陷,并观察其动力学行为^[31]。对生长在金属基底表面上的二维二氧化硅结构中观察到了晶体与非晶畴区之间的界面和过渡区的结构^[36],如图6中所示。这些研究对于理解二维材料中的有序-无序转变条件及其动力学过程具有重要的意义。

4.3 层间缺陷

二维材料通常通过van der Waals、静电等非共价键进行键合。在材料的制备中,层间的结合往往对于构筑宏观材料有一定的设计意义。例如通过对石墨烯进行化学修饰,可实现通过氢键、离子键、高分子交联等相互作用键合的层状石墨烯结构^[3,38,39]。此外,在碳纤维、煤等碳材料微观结构的表征中,可观测到层间的位错结构^[37,40],如图6中所示。这些缺陷结构对石墨层之间的力学载荷传递、运输过程及其材料宏观性能有重要影响,但目前相关的研究还相当初步,基于二维材料的高机械性能材料尚有较大的优化设计空间。

图6 (网络版彩色)二维材料中的缺陷动力学和非晶、层间缺陷结构。(a)~(h) 石墨烯中位错的运动^[31]; (i) 二维二氧化硅材料中的晶体-非晶体界面结构^[36]; (j) 煤中的石墨层间缺陷结构^[37]

Figure 6 (Color online) Defect dynamics and defect structures in two-dimensional materials. (a)~(h) Dislocation dynamics in graphene^[31]; (i) interface between crystalline and amorphous regions in two-dimensional silica^[36]; (j) interlayer defects in graphitic structures^[37]

图7 (网络版彩色)利用二维材料缺陷的拓扑和几何效应进行的结构设计. (a) 在二维材料内引入拓扑缺陷设计处的曲面结构^[41]; (b) 含有拓扑缺陷几何结构在压力作用下形成的失稳构型^[43]

Figure 7 (Color online) Structural design using the topological and geometrical effects of defects in two-dimensional materials. (a) Tubular structures with curvature tuned by introducing topological defects^[41]; (b) pressure-induced buckled structures of elastic shell with topological defects^[43]

4.4 结构设计

前文所提到的拓扑缺陷对二维材料几何形貌的调控可构造纳米锥、沙漏型水通道等纳米结构,从而应用于输运通道等功能器件的设计^[14,41,42],此外含缺

陷二维材料结构在载荷下的响应和稳定性也可以用于其结构的设计^[43].在这一过程中,通过研究拓扑缺陷所引起的面内、面外几何形变,可以建立对其目标空间结构进行优化设计的力学模型.

参考文献

- Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, et al. Two-dimensional atomic crystals. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2005, 102: 10451–10453
- Geim A K, Grigorieva I V. Van der waals heterostructures. *Nature*, 2013, 499: 419–425
- Liu Y, Xie B, Zhang Z, et al. Mechanical properties of graphene papers. *J Mech Phys Solids*, 2012, 60: 591–605
- Sheng P. *Introduction to Wave Scattering, Localization and Mesoscopic Phenomena*. Berlin: Springer, 2010
- Yan Z, Peng Z, Tour J M. Chemical vapor deposition of graphene single crystals. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 1327–1337
- Rasool H I, Ophus C, Klug W S, et al. Measurement of the intrinsic strength of crystalline and polycrystalline graphene. *Nat Commun*, 2013, 4: 2811
- Lahiri J, Lin Y, Bozkurt P, et al. An extended defect in graphene as a metallic wire. *Nat Nano*, 2010, 5: 326–329
- Hashimoto A, Suenaga K, Gloter A, et al. Direct evidence for atomic defects in graphene layers. *Nature*, 2004, 430: 870–873
- Carpio A, Bonilla L L. Periodized discrete elasticity models for defects in graphene. *Phys Rev B*, 2008, 78: 085406
- Yazyev O V, Louie S G. Topological defects in graphene: Dislocations and grain boundaries. *Phys Rev B*, 2010, 81: 195420
- Hao F, Fang D, Xu Z. Mechanical and thermal transport properties of graphene with defects. *Appl Phys Lett*, 2011, 99: 041901

- 12 Wei Y J, Wu J, Yin H, et al. The nature of strength enhancement and weakening by pentagon-heptagon defects in graphene. *Nat Mater*, 2012, 11: 759–763
- 13 Song Z, Xu Z. Topological defects in two-dimensional crystals: The stress buildup and accumulation. *J Appl Mech*, 2014, 81: 091004
- 14 Zhang T, Li X, Gao H. Defects controlled wrinkling and topological design in graphene. *J Mech Phys Solids*, 2014, 67: 2–13
- 15 Yazyev O V, Chen Y P. Polycrystalline graphene and other two-dimensional materials. *Nat Nano*, 2014, 9: 755–767
- 16 Song Z, Artyukhov V I, Yakobson B I, et al. Pseudo hall-petch strength reduction in polycrystalline graphene. *Nano Lett*, 2013, 13: 1829–1833
- 17 Rasool H I, Ophus C, Zhang Z, et al. Conserved atomic bonding sequences and strain organization of graphene grain boundaries. *Nano Lett*, 2014, 14: 7057–7063
- 18 Alava M J, Nukala P K V, Zapperi S. Statistical models of fracture. *Adv Phys*, 2006, 55: 349–476
- 19 Safran S. *Statistical Thermodynamics of Surfaces, Interfaces, and Membranes*. Colorado: Westview Press, 2003
- 20 Meyer J C, Geim A K, Katsnelson M I, et al. The structure of suspended graphene sheets. *Nature*, 2007, 446: 60–63
- 21 Xu Z, Buehler M J. Geometry controls conformation of graphene sheets: Membranes, ribbons, and scrolls. *ACS Nano*, 2010, 4: 3869–3876
- 22 Košmrlj A, Nelson D R. Mechanical properties of warped membranes. *Phys Rev E*, 2013, 88: 012136
- 23 López-Polín G, Gomez-Navarro C, Parente V, et al. Increasing the elastic modulus of graphene by controlled defect creation. *Nat Phys*, 2015, 11: 26–31
- 24 Zhang P, Ma L, Fan F, et al. Fracture toughness of graphene. *Nat Commun*, 2014, 5: 3782
- 25 Wei X, Xiao S, Li F, et al. Comparative fracture toughness of multilayer graphenes and boronitrenes. *Nano Lett*, 2015, 15: 689–694
- 26 Lee C, Wei X, Kysar J W, et al. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science*, 2008, 321: 385–388
- 27 Lee G H, Cooper R C, An S J, et al. High-strength chemical-vapor-deposited graphene and grain boundaries. *Science*, 2013, 340: 1073–1076
- 28 Ruiz-Vargas C S, Zhuang H L, Huang P Y, et al. Softened elastic response and unzipping in chemical vapor deposition graphene membranes. *Nano Lett*, 2011, 11: 2259–2263
- 29 Song Z, Artyukhov V I, Wu J, et al. Defect-detriment to graphene strength is concealed by local probe: The topological and geometrical effects. *ACS Nano*, 2015, 9: 401–408
- 30 Song Z, Xu Z, Huang X, et al. On the fracture of supported graphene under pressure. *J Appl Mech*, 2013, 80: 040911
- 31 Lehtinen O, Kurasch S, Krashenninnikov A V, et al. Atomic scale study of the life cycle of a dislocation in graphene from birth to annihilation. *Nat Commun*, 2013, 4: 2098
- 32 Grantab R, Shenoy V B, Ruoff R S. Anomalous strength characteristics of tilt grain boundaries in graphene. *Science*, 2010, 330: 946–948
- 33 Zhang Z, Yang Y, Xu F, et al. Unraveling the sinuous grain boundaries in graphene. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 367–373
- 34 Lee J H, Lee E K, Joo W J, et al. Wafer-scale growth of single-crystal monolayer graphene on reusable hydrogen-terminated germanium. *Science*, 2014, 344: 286–289
- 35 Nguyen V L, Shin B G, Duong D L, et al. Seamless stitching of graphene domains on polished copper (111) foil. *Adv Mater*, 2015, 27: 1376–1382
- 36 Lichtenstein L, Heyde M, Freund H J. Crystalline-vitreous interface in two dimensional silica. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 106101
- 37 Sun Y, Alemany L B, Billups W E, et al. Structural dislocations in anthracite. *J Phys Chem Lett*, 2011, 2: 2521–2524
- 38 Liu Y, Xie B, Xu Z. Mechanics of coordinative crosslinks in graphene nanocomposites: A first-principles study. *J Mater Chem*, 2011, 21: 6707–6712
- 39 Liu Y, Xu Z. Multimodal and self-healable interfaces enable strong and tough graphene-derived materials. *J Mech Phys Solids*, 2014, 70: 30–41
- 40 Trevethan T, Dyulgerova P, Latham C D, et al. Extended interplanar linking in graphite formed from vacancy aggregates. *Phys Rev Lett*, 2013, 111: 095501
- 41 Wales D J. Chemistry, geometry, and defects in two dimensions. *ACS Nano*, 2014, 8: 1081–1085
- 42 Pacheco Sanjuan A A, Mehboudi M, Harriss E O, et al. Quantitative chemistry and the discrete geometry of conformal atom-thin crystals. *ACS Nano*, 2014, 8: 1136–1146
- 43 Yong E H, Nelson D R, Mahadevan L. Elastic platonic shells. *Phys Rev Lett*, 2013, 111: 177801

Defects in two-dimensional materials: Topological and geometrical effects

XU ZhiPing

Applied Mechanics Laboratory, Department of Engineering Mechanics and Center for Nano and Micro Mechanics, Tsinghua University, Beijing 100084, China

Two-dimensional (2D) materials have been envisioned as wonder materials not only because of their fantastic properties, but also due to their unique role as model materials for fundamental research of 2D physics. In this article, I will discuss the topological and geometrical effects of defects in modulating the structures and mechanical responses of 2D materials using graphene as an example. We conclude that as the dimension is reduced, imperfections become vital for the material behaviors compared to those in the bulk. These effects have further implications in modulating the growth and assembly of graphene single-crystal domains into continuum films. The constructive aspect of defects in engineering 2D materials with designed pre-stress and geometry will also be discussed.

two-dimensional materials, graphene, defects, topology, geometrical effects

doi: 10.1360/N972015-00383