

Взаимодействие морщинок и складок листа графена, лежащего на плоской подложке

© А.В. Савин^{1,2}, О.И. Савина²

¹ Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, Россия

² Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова, Москва, Россия

E-mail: asavin00@gmail.com, asavin@chph.ras.ru

Поступила в Редакцию 9 февраля 2024 г.

В окончательной редакции 9 февраля 2024 г.

Принята к публикации 19 февраля 2024 г.

Проведено моделирование взаимодействия морщинок и вертикальных складок у однослойных и многослойных листов графена, лежащих на плоской подложке. Показано, что при свободном скольжении листа по подложке взаимодействие морщинок и складок сводится к перетягиванию расположенной между ними части листа. Взаимодействие двух морщинок всегда приводит к росту более крупной за счет исчезновения более мелкой, а взаимодействие складки с морщинкой — к увеличению первой и исчезновению второй. Взаимодействие двух складок может приводить только к изменению их формы. Поэтому, при малом одноосном сжатии у листа может образовываться только одна морщинка, а при сильном — только несколько устойчивых складок. Закрепление на подложке (пиннинг) атомов листа может приводить к существованию нескольких устойчивых морщинок. Дефининг листа при высоких температурах приводит к исчезновению морщинок и образованию из них вертикальных складок. Данный сценарий объясняет механизм действия термического отжига малых морщин графена.

Ключевые слова: графен, морщинки и складки графена, плоская подложка.

DOI: 10.61011/FTT.2024.04.57800.22

1. Введение

Атомы углерода способны создавать многочисленные структуры, из которых в последнее время большое внимание исследователей привлекает монокристаллический слой — графен [1–5]. Данный наноматериал вызывает интерес из-за своих уникальных электронных [6], механических [7] и термических свойств [8,9].

Популярным методом получения графена является метод химического осаждения из газовой фазы (CVD), при котором графен выращивается на подложке в среде богатой углеродом. Метод CVD часто приводит к появлению топологических дефектов (в процессе охлаждения лист графена подвергается внеплоскостному деформационному изгибу), таких как рябь [10] и морщины [11]. Дефекты такого типа могут образовываться из-за шероховатости подложки [12] и вследствие разного теплового расширения графена и подложки [13]. Наличие таких дефектов может менять свойства графена: электропроводность [11], теплопроводность [14,15], эластичность [16]. Возникающие на листе структуры из морщин и складок могут быть использованы в качестве каналов для введения и хранения жидкости между графеном и его подложкой [17], а также для его пространственно-селективной химической функционализации [18]. Поэтому понимание законов образования морщин и складок и объяснение механизмов их взаимодействий имеет важное значение для создания наноустройств на основе графена.

Внеплоскостные (поперечные) деформации графена можно разделить на рябь (гофры), морщины и смятия (складки) в зависимости от их физических размеров и топологии [19,20]. Для описания отдельных морщин и складок использовались квазианалитические модели на основе вариационного исчисления [11,21–26], модели на основе механики сплошной среды с использованием метода конечных элементов [27,28] и полноатомные модели с использованием молекулярной динамики [29–31].

Недавно для описания динамики морщинок и складок наноленты графена, лежащей на плоской подложке, была предложена модель двумерной цепи, описывающей продольное сечение наноленты [32]. Цель настоящей работы — объяснить, с использованием данной модели, механизмы взаимодействия морщинок и складок в однослойных и многослойных листах графена, лежащих на плоской подложке.

2. 2D-модель многослойного листа графена на плоской подложке

Для описания многослойного листа графена удобно использовать двухмерную модель молекулярной цепи, позволяющую с высокой точностью описывать одноосные деформации листа. Продольные и изгибные поперечно изотропные колебания листа можно описать, используя только динамику молекулярной цепи, явля-

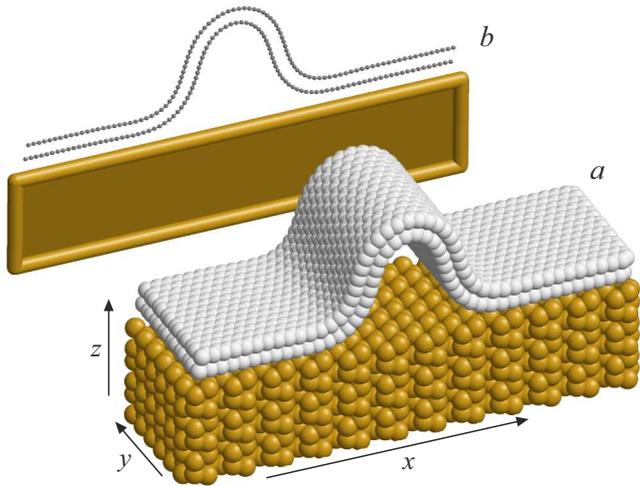


Рис. 1. Схема построения двумерной цепной модели для моделирования морщинок и складок многослойного листа графена на плоской подложке оксида кремния SiO_2 : (a) полноатомная модель морщинки двухслойного графена, лежащего на плоской поверхности кристалла SiO_2 , (b) двумерная цепная модель двухслойного листа, лежащего на плоской подложке.

ющейся линейным сечением листа. Такая 2D-модель цепи, описывающая продольные и изгибные движения наноленты, представлена в работах [33,34]. Это модель была использована для описания морщинок и складок однослойного листа графена, расположенного на плоской подложке [32].

Схема построения цепной модели многослойного листа графена, лежащего на плоской подложке, представлена на рис. 1. Для однослойного листа графена, лежащего в плоскости параллельной плоскости xy , со структурой зигзаг вдоль оси x модель описывает поперечное сечение листа, в котором одной частице соответствуют все атомы, имеющие одинаковую координату x . При поперечно изотропных колебаниях все эти атомы движутся синхронно, меняя только координаты xz , но не меняя координату y . В этом случае гамильтониан листа можно записать как гамильтониан 2D-цепи

$$H = \sum_n \left[\frac{1}{2} M(\dot{\mathbf{u}}_n, \dot{\mathbf{u}}_n) + V(r_n) + U(\theta_n) + Z(\mathbf{u}_n) + \frac{1}{2} \sum_{|k-n|>5} W(r_{n,k}) \right], \quad (1)$$

где двумерный вектор $\mathbf{u}_n = (x_n, z_n)$ задает координаты n -ой частицы цепи, имеющей массу $M = 12m_p$ ($m_p = 1.66 \cdot 10^{-27}$ kg — масса протона).

Потенциал

$$V(r) = \frac{1}{2} K_x (r - a)^2 \quad (2)$$

описывает продольную жесткость цепи, K_x — жесткость взаимодействия, a — равновесная длина связи (шаг

цепи), $r_n = |\mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_n|$ — расстояние между соседними узлами n и $n+1$.

Потенциал

$$U(\theta) = \varepsilon_1 [1 + \cos(\theta)] \quad (3)$$

описывает изгибную жесткость цепи, θ — угол между двумя соседними связями, $\cos(\theta_n) = -(\mathbf{v}_{n-1}, \mathbf{v}_n) / r_{n-1} r_n$, вектор $\mathbf{v}_n = \mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_n$.

Потенциал $W(r_{n,k})$ описывает слабые невалентные взаимодействия удаленных узлов цепи n и k , $r_{n,k} = |\mathbf{u}_n - \mathbf{u}_k|$ — расстояние между узлами. С высокой точностью эти взаимодействия могут быть описаны потенциалом Леннарда–Джонса (5,11)

$$W(r) = \varepsilon_2 [5(r_0/r)^{11} - 11(r_0/r)^5] / 6, \quad (4)$$

с равновесной длиной $r_0 = 3.607 \text{ \AA}$ и энергией взаимодействия $\varepsilon_2 = 0.00832 \text{ eV}$ [32].

Параметры потенциалов (2), (3) определены в [33,34] из анализа дисперсионных кривых наноленты графена: продольная жесткость $K_x = 405 \text{ N/m}$, шаг цепи $a = r_{CC} \sqrt{3} / 2 = 1.228 \text{ \AA}$ ($r_{CC} = 1.418 \text{ \AA}$ — длина валентной связи C–C в листе графена), энергия $\varepsilon_1 = 3.5 \text{ eV}$.

Потенциал $Z(\mathbf{u})$ описывает взаимодействие узлов цепи (атомов листа) с плоской подложкой, на которой она лежит. Энергия взаимодействия атома с полупространством $z \leq 0$ описывается потенциалом Леннарда–Джонса (3,9) [27,28,35]:

$$Z(\mathbf{u}) = Z(z) = \varepsilon_0 [(h_0/z)^9 - 3(h_0/z)^3] / 2, \quad (5)$$

где ε_0 — энергия взаимодействия (энергия адгезии), h_0 — равновесное расстояние до поверхности полупространства. Для подложки из оксида кремния SiO_2 энергия $\varepsilon_0 = 0.074 \text{ eV}$, расстояние $h_0 = 5 \text{ \AA}$ [36].

Гамильтониан K -слойного листа будет иметь вид

$$H = \sum_{j=1}^K \sum_{n=1}^N \frac{1}{2} M(\dot{\mathbf{u}}_{n,j}, \dot{\mathbf{u}}_{n,j}) + E, \quad (6)$$

где N — число узлов в каждой цепи, $\mathbf{u}_{n,j} = (x_{n,j}, z_{n,j})$ — вектор, задающий положения n -го узла j -ой цепи (j -го слоя). Потенциальная энергия многослойной структуры

$$E = \sum_{j=1}^K \sum_{n=1}^N \left[V(r_{n,j}) + U(\theta_{n,j}) + \frac{1}{2} \sum_{|k-n|>5} W(r_{n,j;k,j}) \right] + \sum_{j=1}^{K-1} \sum_{i=j+1}^K \sum_{n=1}^N \sum_{l=1}^N W(r_{n,j;l,i}) + \sum_{j=1}^K \sum_{n=1}^N Z(u_{n,j}), \quad (7)$$

где первая сумма описывает энергию деформации всех цепочек (всех слоев листа), вторая — энергию межцепного взаимодействия (взаимодействия слоев), третья — энергию взаимодействия слоев листа с плоской

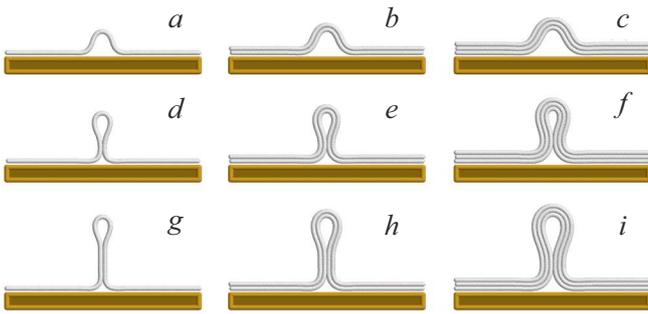


Рис. 2. Вид морщинки для (a) однослойного, (b) двухслойного, (c) трехслойного листа графена, лежащего на плоской подложке оксида кремния (сжатие $d = 0.05$, $N = 300$). Вид складки для однослойного, двухслойного, трехслойного листа при $d = 0.20$ (d), (e), (f) и $d = 0.30$ (g), (h), (i).

подложкой $z = 0$. Здесь расстояние $r_{n,j} = |\mathbf{v}_{n,j}|$, вектор $\mathbf{v}_{n,j} = \mathbf{u}_{n+1,j} - \mathbf{u}_{n,j}$, угол $\theta_{n,j}$ определяется из уравнения $\cos(\theta_{n,j}) = -(\mathbf{v}_{n-1,j}, \mathbf{v}_{n,j})/r_{n-1,j}r_{n,j}$, расстояние $r_{n,j;l,i} = |\mathbf{u}_{n,j} - \mathbf{u}_{l,i}|$.

Отметим, что гамильтонианы цепи (1) и (6) дают энергию деформации наноленты, приходящуюся на продольную полосу ширины $\Delta y = \sqrt{3}rc_c$.

3. Стационарные состояния одноосно сжатого листа графена

Для нахождения стационарных состояний одноосно сжатого листа графена нужно решить задачу на минимум потенциальной энергии многослойной цепи с периодическими граничными условиями

$$E \rightarrow \min : \{ \mathbf{u}_{n,j} \}_{n=1, j=1}^{N,K} \quad (8)$$

при значении периода $L = (1-d)Na$, где N — число звеньев цепи, $d < 1$ — коэффициент сжатия цепи (сжатие цепи в процентах $p = d \cdot 100\%$).

Задача (8) решалась численно методом сопряженного градиента, при решении использовались цепочки из $N = 300, 600, 1000$ звеньев. Решение задачи показало, что возможны следующие три основных состояния продольно сжатой цепи: однородно сжатое плоское состояние, состояние с локализованной выпуклой морщинкой (с пузыреподобной пустой областью между листом и подложкой) — см. рис. 2, a-c и состояние с вертикальной складкой листа — см. рис. 2, d-i.

Пусть $\{ \mathbf{u}_{n,k} \}_{n=1, j=1}^{N,K}$ — решение задачи на минимум энергии (8) (стационарное состояние продольно сжатого листа графена на плоской подложке). Тогда состояние будет характеризоваться энергией E , напряжением цепи

в слабо деформированной прямолинейной области цепи

$$F = \sum_{j=1}^K V'(r_{n,j}) + \frac{1}{2} \sum_{k=n+6}^{n+50} W'(r_{n,j;k,j}) + \sum_{i=1, i \neq j}^K \sum_{k=n}^{n+50} W'(r_{n,j;k,i})(x_{k,i} - x_{n,j})/r_{n,j;k,i} \quad (9)$$

и амплитудой

$$A = \max_n(z_{n,K}) - \sum_{n=1}^{20} (z_{n,K} + z_{N+1-n,K})/40.$$

На прямолинейном участке напряжение цепи (9) не зависит от номера узла n . Если деформация цепи сосредоточена в ее центре, то напряжение F достаточно определить для $n = 1$. Амплитуда A для морщинки или складки находится как максимальное отклонение от равновесного значения поперечной координаты верхнего листа (цепи с $j = K$). Для однородно сжатого линейного состояния $A = 0$.

Зависимость энергии E , напряжения F и амплитуды поперечного смещения A от коэффициента сжатия листа d показана на рис. 3. Численное решение задачи (8)

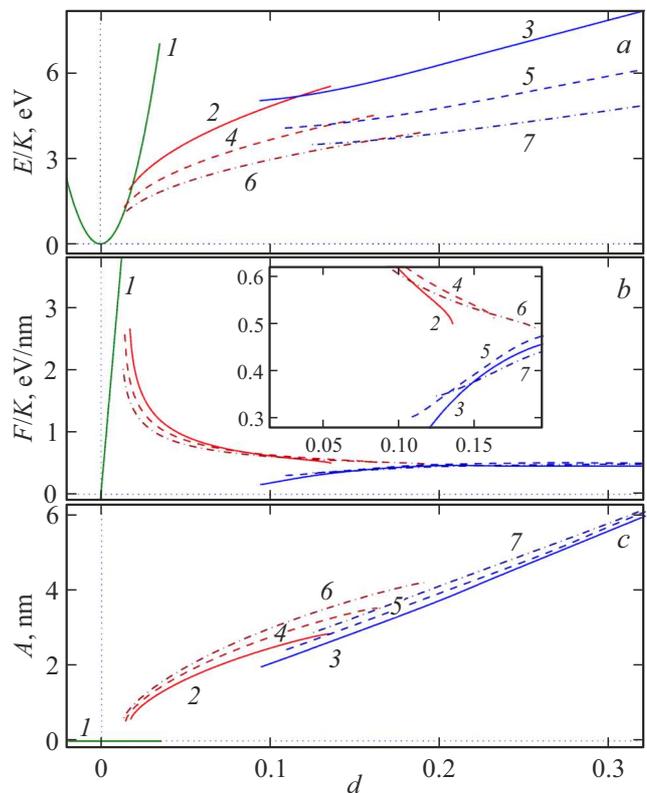


Рис. 3. Зависимость (a) энергии E , (b) напряжения F , (c) амплитуды поперечных смещений A от коэффициента сжатия d многослойной циклической цепи из $N = 300$ звеньев. Кривые 1 — для продольного однородного сжатия; кривые 2, 4, 6 — для морщинки K -слойного листа ($K = 1, 2, 3$); кривые 3, 5, 7 — для складки K -слойного листа ($K = 1, 2, 3$).

Критические значения сжатия $d_0, d_{w,1}, d_{w,2}, d_f$ для K -слоистой цепи (для K -слоистого листа) из N звеньев

N		300			600			1000		
K	d_0	$d_{w,1}$	$d_{w,2}$	d_f	$d_{w,1}$	$d_{w,2}$	d_f	$d_{w,1}$	$d_{w,2}$	d_f
1	0.035	0.017	0.136	0.094	0.013	0.068	0.050	0.011	0.041	0.033
2	0.026	0.014	0.163	0.109	0.011	0.082	0.057	0.009	0.049	0.037
3	0.021	0.013	0.191	0.125	0.010	0.096	0.065	0.008	0.068	0.039

показало, что однородно сжатое плоское состояние листа устойчиво при $d \leq d_0$, где критическое значение $d_0 > 0$. При однородном сжатии (растяжении) плоского листа ($A \equiv 0$) выполняется закон Гука: энергия $E \propto d^2$, напряжение $F \propto d$ — см. кривые 1.

Морщинки с пустой внутренней полостью существуют при сжатии $d_{w,1} \leq d \leq d_{w,2}$, где минимальное значение $d_{w,1} \in (0, d_0)$. С увеличением сжатия энергия E и амплитуда A монотонно увеличиваются, а напряжение F монотонно уменьшается — см. кривые 2, 4, 6. Уменьшение F связано с тем, что с увеличением амплитуды монотонно уменьшается часть поверхности „пузыря“, примыкающая к подложке. Взаимодействие этой части листа с подложкой вызывает напряжение в остальной части цепи (это напряжение не дает цепи полностью лечь на подложку).

Увеличение сжатия цепи приводит к коллапсу морщинок — они складываются, образуя складку с плотной узкой многослойной ножкой с каплеобразной головкой — см. рис. 2, $d-i$. Вертикальные складки существуют при сжатии $d \geq d_f$, где минимальное значение $d_f \in (d_0, d_{w,2})$.

Критические значения сжатия $d_0, d_{w,1}, d_{w,2}, d_f$ для K -слоистых листов даны в таблице. Значение d_0 не зависит от длины цепи. Ширина интервала существования морщинок $d_{w,2} - d_{w,1}$ и значение d_f монотонно уменьшаются при увеличении числа звеньев цепи N .

С увеличением d энергия и амплитуда складки растут как линейные функции: $E \propto d, A \propto d$; а остаточное напряжение в цепи монотонно стремится к постоянному значению: $F \rightarrow F_0 > 0$, для $d \rightarrow 1$ — см. кривые 3, 5, 7. Это связано с тем, что рост складки при сжатии цепи происходит за счет увеличения длины ее ножки, при этом форма части ножки, примыкающей к подложке, практически не меняется — см. рис. 2, $d-i$. Отметим, что остаточное напряжение в цепи со складкой всегда меньше чем напряжение в цепи с морщинкой.

4. Взаимодействие морщинок и складок

Зависимость остаточного напряжения F от степени сжатия цепи d (монотонное убывание для морщинок и рост для складок при увеличении d — см. рис. 3, б) позволяет заключить, что если в сжатой циклической

цепи присутствуют две морщинки, то более крупная будет расти за счет уменьшения малой. Каждая морщинка будет оказывать давление (силу F) на примыкающую к подложке часть цепи. Если морщинка оказывает меньшее давление, то в результате сложения направленных против друг друга давлений она начнет втягивать в себя цепочку, увеличивая свою и уменьшая амплитуду другой морщинки. Складка всегда оказывает более слабое давление, чем морщинка, поэтому она всегда будет втягивать в себя цепочку, пока морщинка не исчезнет.

Взаимодействие морщинок и складок сводится к перетягиванию части цепи, расположенной между ними. Поэтому, если возможно свободное скольжение цепи по подложке, морщинки и складки могут взаимодействовать на больших расстояниях. Взаимодействие пары морщинок должно приводить к росту более крупной за счет исчезновения более мелкой, а взаимодействие складки с морщинкой всегда должно приводить к росту первой за счет исчезновения второй.

Проведем численное моделирование взаимодействия морщинок и складок. Для этого возьмем два стационарных состояния циклической цепи из $N = 300$ звеньев при разных значениях сжатия d_1 и d_2 . Объединим эти две цепи в одну циклическую цепь из $2N$ звеньев с периодом (длиной) $L = (2 - d_1 - d_2)aN$. Первая половина цепи будет соответствовать деформациям цепи со сжатием d_1 , вторая — деформациям цепи со сжатием d_2 . Сжатие объединенной цепи $d = (d_1 + d_2)/2$.

Промоделируем динамику объединенной цепи. Для этого численно проинтегрируем систему уравнений движения, соответствующую гамильтониану (6):

$$M \ddot{\mathbf{u}}_{n,j} = - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{u}_{n,j}}, \quad n = 1, \dots, 2N, \quad j = 1, \dots, K, \tag{10}$$

с начальным условием

$$\begin{aligned} \{x_{n,j}(0) = x_{n,j,1}, z_{n,j}(0) = z_{n,j,1}\}_{n=1, j=1}^{N, K}, \\ \{x_{n,j}(0) = N(1 - d_1)a + x_{n-N, j, 2}, z_{n,j}(0) = z_{n-N, j, 2}\}_{n=N+1, j=1}^{2N, K}, \\ \{\dot{x}_{n,j}(0) = 0, \dot{z}_{n,j}(0) = 0\}_{n=1, j=1}^{2N, K}, \end{aligned} \tag{11}$$

где $\{x_{n,j,i}, z_{n,j,i}\}_{n=1, j=1}^{N, K}$ — решение задачи (8) при сжатии $d = d_i, i = 1, 2$.

Численное интегрирование системы уравнений движения (10) с начальным условием (11) показало, что взаимодействие двух морщинок всегда приводит к росту морщинки с наибольшей амплитудой за счет исчезновения морщинки с меньшей амплитудой — см. рис. 4, *a* и 5, *a*. Так для однослойного листа при $d_1 = 0.06$, $d_2 = 0.05$ в результате взаимодействия в цепи остается только одна морщинка, соответствующая сжатию объединенной цепи $d = 0.055$. Для трехслойного листа при $d_1 = 0.20$, $d_2 = 0.10$ взаимодействие морщинок тоже приводит к исчезновению второй морщинки — в цепи остается только одна морщинка, рост которой приводит к ее переходу в складку.

Взаимодействие складки с морщинкой всегда приводит к увеличению складки за счет исчезновения морщинки — см. рис. 4, *b* и 5, *b*. Взаимодействие двух складок

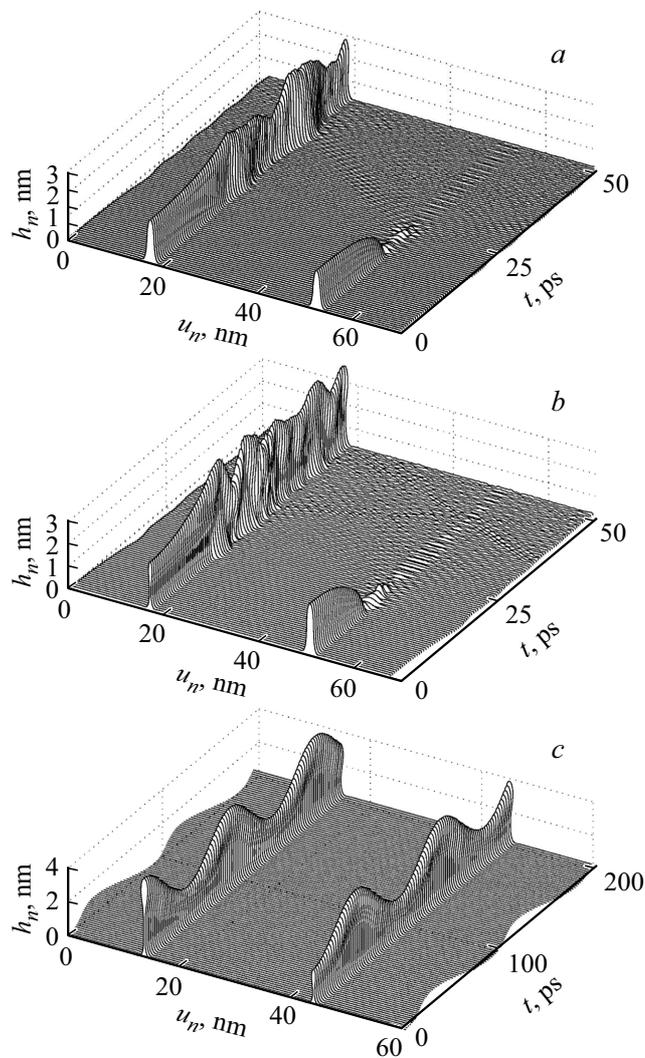


Рис. 4. Взаимодействие: (a) морщинок, соответствующих сжатию $d_1 = 0.06$, $d_2 = 0.05$; (b) складки и морщинки с $d_1 = 0.08$ и $d_2 = 0.06$; (c) двух складок со сжатием $d_1 = 0.10$ и $d_2 = 0.08$ цепи из $N = 300$ звеньев. Число слоев листа $K = 1$. Показана зависимость от времени t формы первого слоя $\{u_n = x_{n,1}, h_n = z_{n,1} - h_0\}_{n=1}^{600}$.

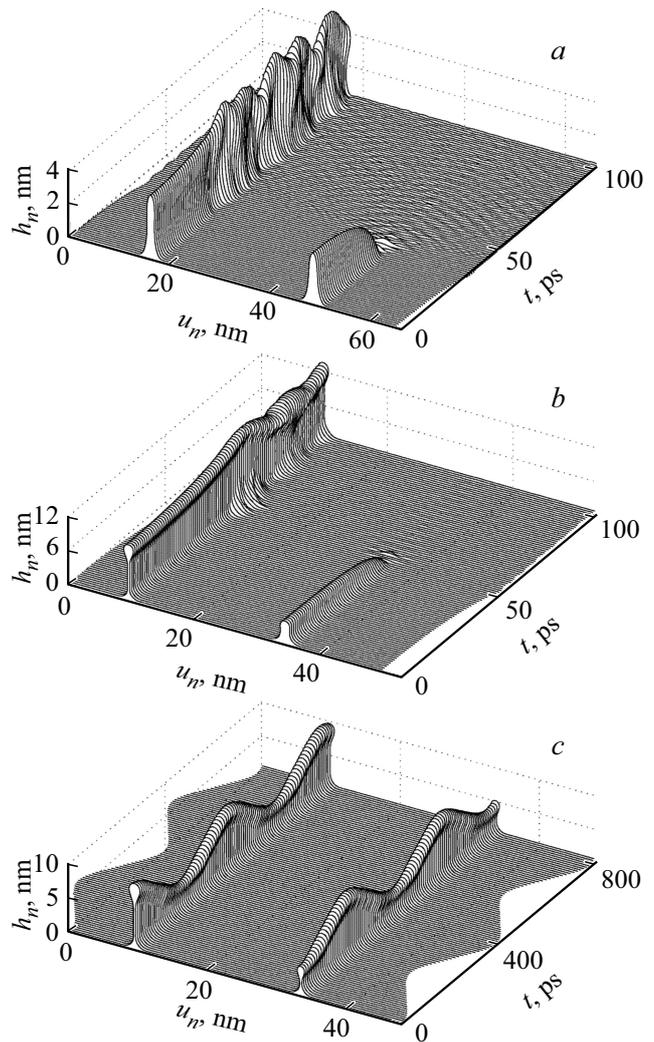


Рис. 5. Взаимодействие: (a) морщинок, соответствующих сжатию $d_1 = 0.15$, $d_2 = 0.10$; (b) складки и морщинки с $d_1 = 0.50$ и $d_2 = 0.15$; (c) двух складок со сжатием $d_1 = 0.50$ и $d_2 = 0.20$ цепи из $N = 300$ звеньев. Число слоев листа $K = 3$. Показана зависимость от времени t формы первого слоя $\{u_n = x_{n,1}, h_n = z_{n,1} - h_0\}_{n=1}^{600}$.

приводит только к периодическому изменению их форму за счет перетягивания цепочек. Поэтому можно заключить, что при $d < d_f$ сжатие однослойного и многослойного листа может приводить только к появлению одной морщинки, а при $d > d_f$ — к появлению нескольких складок. Для проверки этого проведем моделирование динамики однородно сжатой цепи при разных значениях сжатия.

5. Образование морщинок и складок при сжатии цепи

Для моделирования образования морщинок и складок возьмем однородно сжатую циклическую цепочку из $N = 1000$ звеньев. Поместим ее в термостат

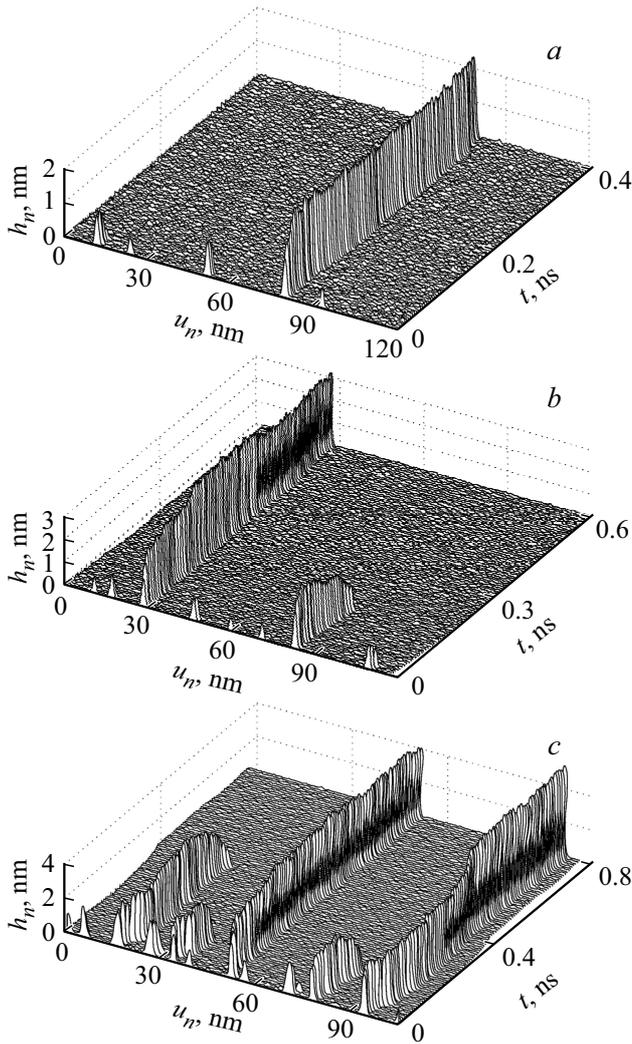


Рис. 6. Образование в равномерно сжатом двухслойном листе графена (а) одной морщинки при сжатии $d = 0.025$, (б) одной складки при $d = 0.05$ и (с) двух складок при $d = 0.25$. Число звеньев $N = 1000$, число слоев $K = 2$, температура $T = 300$ К. Показана зависимость от времени t формы первого слоя: $\{u_n = x_{n,1}, h_n = z_{n,1} - h_0\}_{n=1}^N$.

Ланжевена и рассмотрим ее дальнейшую динамику. Для этого численно проинтегрируем систему уравнений Ланжевена

$$\left\{ M\ddot{\mathbf{u}}_{n,j} = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{u}_{n,j}} - \Gamma M\dot{\mathbf{u}}_{n,j} - \Xi_{n,j} \right\}_{n=1, j=1}^{N,K}, \quad (12)$$

где $\Gamma = 1/t_r$ — коэффициент трения (время релаксации термостата $t_r = 2$ ps), $\Xi_{n,j} = (\xi_{n,j;1}, \xi_{n,j;2})$ — двумерный вектор нормально распределенных случайных сил Ланжевена с функциями корреляции

$$\langle \xi_{n,j;1}(t_1) \xi_{k,j;2}(t_2) \rangle = 2Mk_B T \Gamma \delta_{nk} \delta_{j_1 j_2} \delta_{i_1 i_2} \delta(t_1 - t_2)$$

(k_B — постоянная Больцмана, T — температура термостата).

В качестве начального условия системы уравнений (12) возьмем однородно сжатое стационарное состояние цепи

$$\begin{aligned} \{x_{n,j}(0) &= (n-1)(1-d)a + b_j, \\ z_{n,j}(0) &= h_0 + (j-1)h_1, \\ \dot{x}_{n,j}(0) &= 0, \quad \dot{z}_{n,j}(0) = 0\}_{n=1, j=1}^{N,K}, \end{aligned} \quad (13)$$

где $b_j = 0$ для нечетного j , $b_j = a/2$ для четного j , $h_1 = 3.33 \text{ \AA}$ [длина цепи $L = (1-d)Na$]. Наличие термостата позволяет убрать из цепи лишнюю энергию начального однородного сжатия. Возьмем температуру термостата $T = 300$ К.

Численное интегрирование системы уравнений Ланжевена (12) с начальным условием (13) показало, что при сжатии $d < d_f$ в листе может образовываться только одна морщинка — см. рис. 6, а. При сжатии $d = 0.05 > d_f$ в системе сначала образуется несколько морщинок, одна из которых поглощает все остальные и затем образует вертикальную складку — см. рис. 6, б. При более сильном сжатии $d = 0.15$ сначала образуется несколько растущих морщинок, две из которых образуют вертикальные складки, а остальные исчезают. Складки образуют устойчивые состояния — см. рис. 6, а. Сценарий образования морщинок и складок остается одинаковым для однослойных, двухслойных, трехслойных листов и полностью согласуется с результатами моделирования их взаимодействия.

6. Термический отжиг морщинок

Полученные выше результаты справедливы только при возможности свободного скольжения цепи (листа) по подложке. Если взаимодействие с подложкой препятствует такому скольжению, если происходит закрепление (пиннинг) узлов цепи на решетке подложки, то взаимодействие морщинок и складок листа будет происходить только на малых расстояниях. В этом случае в цепи может одновременно существовать несколько морщинок, образующих в ней устойчивые структуры.

Для описания эффекта пиннинга опишем взаимодействие узлов цепи с подложкой периодическим по x потенциалом

$$Z(u) = \left[\frac{1}{2} \varepsilon_0 - \frac{1}{4} \varepsilon_p \left(1 - \cos \frac{2\pi x}{a} \right) \right] \left\{ \left(\frac{h_0}{z} \right)^9 - 3 \left(\frac{h_0}{z} \right)^3 \right\}, \quad (14)$$

где $\varepsilon_p \geq 0$ — высота энергетического периодического рельефа вдоль подложки (энергия пиннинга). При отсутствии пиннинга, при $\varepsilon_p = 0$, потенциал (14) совпадает с потенциалом (5).

Возьмем характерное значение энергии пиннинга $\varepsilon_p = 0.003 \text{ eV}$. При использовании потенциала взаимодействия с подложкой (14) решение задачи (8) показывает, что в сжатой цепи уже может существовать устойчивая система невзаимодействующих морщинок.

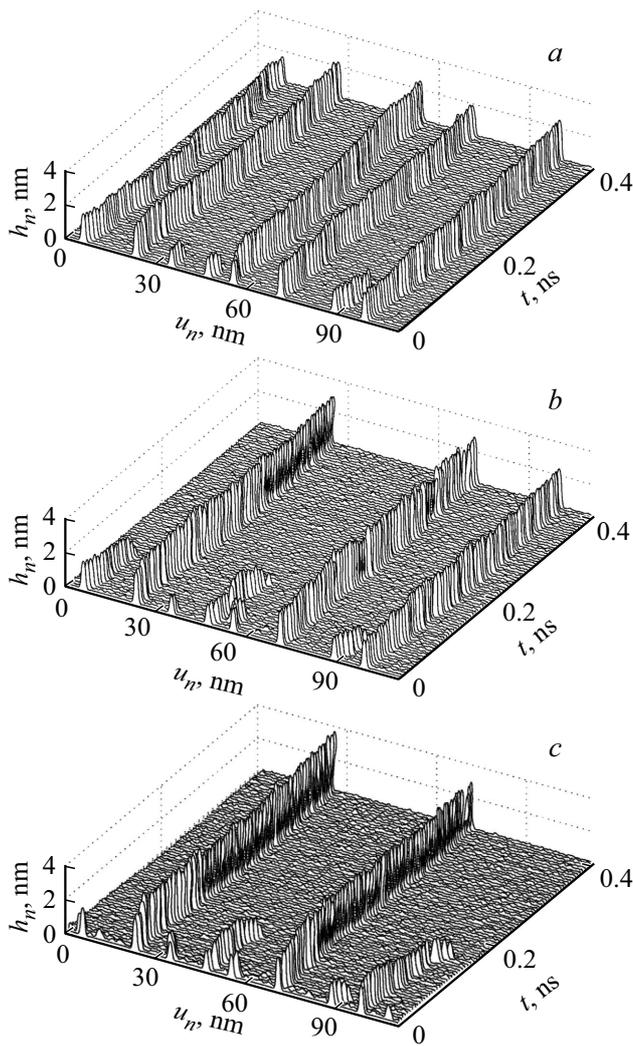


Рис. 7. Динамика морщинок и складок в сжатом однослойном листе графена (сжатие $d = 0.1$) при наличии прикрепления к подложке (энергия пиннинга $\epsilon_p = 0.003$ eV) при температуре (a) $T = 300$, (b) $T = 400$ и (c) $T = 500$ К. Число звеньев $N = 1000$, число слоев $K = 1$. Показана зависимость от времени t формы первого слоя: $\{u_n = x_{n,1}, h_n = z_{n,1} - h_0\}_{n=1}^N$.

Так в однослойной цепи ($K = 1$) из $N = 1000$ звеньев при сжатии $d = 0.1$ существует устойчивая система из 8 морщинок. Рассмотрим поведение этой системы при разных температурах.

Численное интегрирование системы уравнений Ланжевена (12) показало, что при низких температурах система невзаимодействующих морщинок сохраняется. С ростом температуры начинает происходить термически активированный депиннинг цепи, в результате которого становится возможно временное скольжение цепи по подложке. Поэтому морщинки начинают взаимодействовать на более больших расстояниях. Динамика цепи при разных температурах показана на рис. 7. Так при $T = 100$ К все морщинки в цепи сохраняются. При $T = 200$ К исчезают две морщинки, они поглощаются

своими более крупными соседями и в цепи остается 6 морщинок. При $T = 300$ К в цепи остается 5 морщинок. При $T = 400$ К в цепи остаются две устойчивые морщинки и одна складка. При высокой температуре $T = 500$ К происходит полный депиннинг цепи, она начинает почти свободно скользить по подложке. В результате все морщинки исчезают, а в листе остается устойчивая система из двух складок. Аналогичная динамика морщинок происходит и для двух и трехслойных листов.

Проведенное моделирование объясняет механизм устранения малых морщин при термическом отжиге [37]. Отжиг при температуре $T = 200^\circ\text{C}$ (473 К) листа графена, лежащего на подложке SiO_2 , приводит к исчезновению морщинок с амплитудой $A = 1.5$ nm, а морщинки с $A \geq 1.5$ nm остаются стабильными. Проведенное нами моделирование показывает, что здесь отжиг приводит к термически активированному депиннгу листа графена от подложки. В результате этого все морщинки с малыми амплитудами исчезают, а большие морщинки увеличиваются и превращаются в вертикально стоящие стабильные складки.

7. Заключение

С использованием модели двумерной цепи, описывающей продольное сечение наноленты графена, проведено моделирование взаимодействия морщинок и вертикальных складок у однослойных и многослойных листов графена, лежащих на плоской подложке (на плоской поверхности кристалла оксида кремния SiO_2). Одноосное сжатие такого листа приводит к образованию локализованной выпуклой морщинки с пустой пузыреподобной областью между листом и подложкой. При достижении амплитуды $A \approx 2$ nm морщинки складываются (коллапсируют) и образуют вертикально стоящие складки с плотными многослойными ножками и каплеобразными головками.

Показано, что при свободном скольжении листа по подложке взаимодействие морщинок и складок сводится к перетягиванию расположенной между ними части листа. Такое взаимодействие может происходить на больших расстояниях. Взаимодействие двух морщинок всегда приводит к росту более крупной за счет исчезновения более мелкой, а взаимодействие складки с морщинкой — к увеличению первой за счет исчезновения последней. Взаимодействие двух складок приводит только к изменению их формы. Поэтому в одноосно сжатом листе графена при малом сжатии $d < d_f$ может образовываться только одна морщинка (в начальный момент образуется несколько морщинок, но затем происходит рост самой большой за счет исчезновения остальных). При сильном сжатии $d > d_f$ в листе может образовываться либо одна складка, либо несколько устойчивых складок. Здесь тоже вначале образуется система из многих морщинок, самые крупные из которых растут за счет уменьшения

соседних и затем коллапсируют в вертикальные складки. Сценарий образования морщинок и складок одинаков для однослойных, дву- и трехслойных листов.

Если взаимодействие с подложкой препятствует скольжению листа (при пиннинге листа на подложке), то взаимодействие морщинок и складок будет происходить только на малых расстояниях. В этом случае в сжатом листе могут одновременно существовать несколько морщинок, образуя в нем устойчивые структуры. При высоких температурах, за счет термически активированного депиннинга, лист начинает скользить по подложке, и морщинки начинают взаимодействовать на больших расстояниях. В результате все морщинки исчезают, и в листе остаются только вертикальные складки. Данный сценарий объясняет механизм действия термического отжига малых морщин графена [37].

Финансирование работы

Научно-исследовательская работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания № FFZE-2022-0009.

Вычислительные ресурсы предоставлены Межведомственным суперкомпьютерным центром РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov. *Science* **306**, 5696, 666 (2004).
- [2] A.K. Geim, K.S. Novoselov. *Nature Mater.* **6**, 3, 183 (2007).
- [3] C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin. *Carbon* **48**, 8, 2127 (2010).
- [4] J.A. Baimova, B. Liu, S.V. Dmitriev, K. Zhou. *Phys. Status Solidi RRL* **8**, 4, 336 (2014).
- [5] J.A. Baimova, E.A. Korznikova, S.V. Dmitriev, B. Liu, K. Zhou. *Rev. Adv. Mater. Sci.* **39**, 69 (2014).
- [6] A.K. Geim. *Science* **324**, 5934, 1530 (2009).
- [7] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone. *Science* **321**, 5887, 385 (2008).
- [8] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau. *Nano Lett.* **8**, 3, 902 (2008).
- [9] Y. Liu, C. Hu, J. Huang, B.G. Sumpter, R. Qiao. *J. Chem. Phys.* **142**, 24, 244703 (2015).
- [10] L. Tapasztó, T. Dumitric, S.J. Kim, P. Nemes-Incze, C. Hwang, L.P. Biró. *Nature Phys.* **8**, 10, 739 (2012).
- [11] W. Zhu, T. Low, V. Perebeinos, A.A. Bol, Y. Zhu, H. Yan, J. Tersoff, P. Avouris. *Nano Lett.* **12**, 7, 3431 (2012).
- [12] C.H. Lui, L. Liu, K.F. Mak, G.W. Flynn, T.F. Heinz. *Nature* **462**, 7271, 339 (2009).
- [13] A.N. Obratsov, E.A. Obratsova, A.V. Tyurmina, A.A. Zolotukhin. *Carbon* **45**, 10, 2017 (2007).
- [14] S. Chen, Q. Li, Q. Zhang, Y. Qu, H. Ji, R.S. Ruoff, W. Cai. *Nanotechnology* **23**, 36, 365701 (2012).
- [15] C. Wang, Y. Liu, L. Li, H. Tan. *Nanoscale* **6**, 11, 5703 (2014).
- [16] Y. Wang, R. Yang, Z. Shi, L. Zhang, D. Shi, E. Wang, G. Zhang. *ACS Nano* **5**, 5, 3645 (2011).
- [17] M.G. Pastore Carbone, A.C. Manikas, I. Souli, C. Pavlou, C. Galiotis. *Nature Commun.* **10**, 1572 (2019).
- [18] S. Deng, D. Rhee, W.-K. Lee, S. Che, B. Keisham, V. Berry, T.W. Odom. *Nano Lett.* **19**, 8, 5640 (2019).
- [19] S. Deng, V. Berry. *Mater. Today* **19**, 4, 197 (2016).
- [20] B. Deng, J. Wu, S. Zhang, Y. Qi, L. Zheng, H. Yang, J. Tang, L. Tong, J. Zhang, Z. Liu, H. Peng. *Small* **14**, 22, 1800725 (2018).
- [21] Y. Zhang, N. Wei, J. Zhao, Y. Gong, T. Rabczuk. *J. Appl. Phys.* **114**, 6, 063511 (2013).
- [22] B.J. Cox, D. Baowan, W. Bacsá, J.M. Hill. *RSC Adv.* **5**, 71, 57515 (2015).
- [23] J. Aljedani, M.J. Chen, B.J. Cox. *Mater. Res. Express* **8**, 1, 015002 (2020).
- [24] J. Aljedani, M.J. Chen, B.J. Cox. *RSC Adv.* **10**, 27, 16016 (2020).
- [25] B.J. Cox, T. Dyer, N. Thamwattana. *Mater. Res. Express* **7**, 8, 085001 (2020).
- [26] J. Aljedani, M.J. Chen, B.J. Cox. *Appl. Phys. A* **127**, 886 (2021).
- [27] K. Zhang, M. Arroyo. *J. Appl. Phys.* **113**, 193501 (2013).
- [28] K. Zhang, M. Arroyo. *J. Mech. Phys. Solids* **72**, 61 (2014).
- [29] T. Al-Mulla, Z. Qin, M.J. Buehler. *J. Phys.: Condens. Matter* **27**, 345401 (2015).
- [30] W. Zhu, Y. Liu, X. Wei. *JOM* **72**, 3987 (2020).
- [31] C. Zhao, F. Liu, X. Kong, T. Yan, F. Ding. *Int. J. Smart Nano Mater.* **11**, 3, 277 (2020).
- [32] A.V. Savin, E.A. Korznikova, S.V. Dmitriev. *Phys. Rev. B* **99**, 235411 (2019).
- [33] A.V. Savin, E.A. Korznikova, S.V. Dmitriev. *Phys. Rev. B* **92**, 035412, (2015).
- [34] А.В. Савин, Е.А. Корзникова, С.В. Дмитриев. *ФТТ* **57**, 11, 2278 (2015).
- [35] Z.H. Aitken, R. Huang. *J. Appl. Phys.* **107**, 123531 (2010).
- [36] S.P. Koenig, N.G. Boddeti, M.L. Dunn, J.S. Bunch. *Nature Nanotech* **6**, 543 (2011).
- [37] F. Zheng, Q.H. Thi, L.W. Wong, Q. Deng, T.H. Ly, J. Zhao. *ACS Nano* **14**, 2137 (2020).

Редактор Ю.Э. Кумаев