## Влияние конфигурации ринклона на распределение энергии и упругой деформации в наноленте графена

Е. А. Корзникова<sup>+1)</sup>, С. В. Дмитриев<sup>+\*</sup>

+Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, 450001 Уфа, Россия

\* С.-Петербургский государственный политехнический университет, 195251 С.-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 21 мая 2014 г. После переработки 4 июля 2014 г.

Образование морщин в тонких мембранах – широко распространенное явление. Графен, являясь тончайшей из известных в природе мембран, также подвержен образованию морщин, которые существенно влияют на его свойства. Ринклоном называется область, где стыкуются морщины с различной длиной волны. Условия закрепления упругодеформированного листа графена диктуют определенную длину волны морщин вблизи закрепленного края. С удалением от края энергетически более выгодными становятся морщины с большей длиной волны. Это приводит к появлению ринклонов, понижающих потенциальную энергию системы за счет объединения морщин в более крупные при удалении от закрепленного края. В данной работе методом молекулярной квазистатики показана возможность реализации различных равновесных конфигураций ринклонов при заданных значениях плоской деформации графена. Рассчитаны распределения энергии и компонент упругой деформации в ринклонах различной конфигурации для нанолент разной ширины.

DOI: 10.7868/S0370274X14150089

Введение. Графен – это новый перспективный наноматериал с необычными свойствами [1], обладающий рекордной жесткостью при растяжении в плоскости листа [2], но весьма малой изгибной жесткостью. В результате графен склонен к образованию морщин при приложении деформации сдвига [3-6] или сжимающих напряжений в плоскости листа [7–9], под действием термофлуктуаций или внешних силовых полей [10–12], за счет взаимодействия с подложкой [12–15], а также при наноиндентировании [16]. Образование морщин характерно для многих материалов, представляющих собой мембраны или тонкие пленки, где под воздействием краевых ограничений появляется самоподобная иерархия морщин [17]. Данное явление изучается во многих областях науки, что создает базу для развития различных технологий. Так, известно, что образование морщин в тонких металлических пленках на подложке может быть использовано для создания упорядоченных структур [18].

Авторы работы [17] показали, что в достаточно протяженных мембранах, волнообразно закрепленных на краях, при удалении от закрепленного края имеет место увеличение амплитуды и длины волны морщин. Переходные области, в пределах которых происходит смена длины волны морщин, называют ринклонами (wrinklons).

В работе [15] показано, что свободно висящий (suspended) графен имеет преимущество перед графеном на подложке при рассмотрении его в качестве основы для микроэлектроники нового поколения. Установлено, что образование морщин существенно влияет на свойства свободно висящего графена [19]. Последнее вызывает большой интерес экспериментаторов [11, 15] и теоретиков [4–6, 20–22] к изучению геометрии морщин и ринклонов.

В недавних работах [4, 6, 14, 22] были проанализированы геометрические свойства морщин в наноленте графена с закрепленными краями, находящимися в условиях однородной плоской деформации. Установлены зависимости длины волны, амплитуды и ориентации морщин от компонент однородной деформации и ширины наноленты. Однако там изучались наноленты относительно малой ширины, в которых образование ринклонов энергетически невыгодно. Увеличение ширины наноленты приводит к появлению иерархии морщин со сменой длины волны морщин в ринклонах.

В настоящей работе исследуется нанолента графена с закрепленными краями, ширина которой достаточно велика для образования морщин различной длины волны, соединенных ринклонами. Акцент

<sup>&</sup>lt;sup>1)</sup>elena.a.korznikova@gmail.com

делается на изучении энергии переходной области вблизи закрепленного края листа графена.

Описание модели. В расчетах использована трансляционная ячейка прямоугольной формы, содержащая 4 атома, с размерами  $a_0 = \sqrt{3}\rho_0$ ,  $b_0 = 3\rho_0$ , где  $\rho_0$  – межатомное расстояние. Трансляционные ячейки занумерованы индексами m, n. На рис. 1



Рис. 1. Структура недеформированного графена. Координатная ось x(y) соответствует направлению зигзаг (кресло). Длина межатомной связи  $\rho_0$ . Размеры трансляционной ячейки  $a_0 = \sqrt{3}\rho_0$ ,  $b_0 = 3\rho_0$ . Трансляционная ячейка содержит 4 атома углерода. Ячейка с индексами "*m*" и "*n*" выделена штриховкой

(m, n)-я трансляционная ячейка показана штриховкой. Атомы внутри трансляционной ячейки занумерованы индексом k = 1, ..., 4. Координатная ось x (y) соответствует направлению зигзаг (кресло). Размер расчетной ячейки составлял M = 56, 64, 72, ..., 104трансляционные ячейки в направлении x и N = 700ячеек в направлении y с общим количеством атомов  $4 \times M \times N$ . Решетка графена подвергалась однородной упругой деформации  $\varepsilon_{xx}^0 = -0.08$  или -0.06 при неизменных значениях  $\varepsilon_{yy}^0 = 0.10$ ,  $\varepsilon_{xy}^0 = 0$ . В результате размеры трансляционной ячейки оказались равными  $a = a_0(1 + \varepsilon_{xx}^0), b = b_0(1 + \varepsilon_{yy}^0)$ . Ширина (длина) деформированной наноленты равнялась W = aM (L = bN).

Для краев, параллельных оси *y*, использовались периодические граничные условия. Перемещения атомов в трансляционных ячейках *n* = 700 занулялись, что моделировало закрепленный конец наноленты. На другом ее конце задавались условия зеркальной симметрии атомных перемещений относительно плоскости (xz) = 0, что позволило рассмотреть лишь половину наноленты с двумя закрепленными концами.

Для описания межатомных взаимодействий использовался стандартный набор потенциалов метода молекулярной динамики [23], который дает равновесную длину валентной связи  $\rho_0 = 1.418$  Å. Стандартный набор межатомных потенциалов был успешно апробирован в таких задачах, как исследование теплопроводности наноленты графена с шероховатыми краями [23], нахождение области устойчивости однородно деформированного в своей плоскости листа графена [24], определение геометрических параметров морщин в графеновых нанолентах с закрепленными краями [22], исследование кластеров дискретных бризеров в деформированном графене [25] и дискретных бризеров на краю наноленты графена [26, 27].

Приложенные упругие деформации индуцируют сжимающую мембранную силу  $T_x$  и растягивающую мембранную силу  $T_y$  таким образом, что вдоль наноленты формируются однонаправленные морщины.

Исследована релаксационная динамика наноленты для заданных начальных условий с целью нахождения ее равновесной конфигурации.

В данной работе изучались ринклоны – переходные области, связывающие морщины с различной длиной волны. Начальные условия задавались таким образом, чтобы смоделировать переход между морщинами в графеновой наноленте с разными длинами волн. С этой целью смещения атомов в направлении нормали к плоскости наноленты были заданы в форме синусоидальных функций:  $\Delta z(x,y) =$  $= A_1 \sin(2\pi x/\lambda_1)$  на интервале  $0 \leq n \leq 550$  и  $\Delta z(x,y) = A_2 \sin(2\pi x/\lambda_2)$  на интервале 551  $\leq n \leq$  $\leq$  699, где  $\lambda_1$  равняется ширине исследуемой наноленты W, а  $\lambda_2$  равно  $\lambda_1/2$  либо  $\lambda_1/3$ . Для амплитуд синусоидальных перемещений брались значения  $A_1 = A_2 = 0.1 \,\text{\AA}$ . Для столь малых значений амплитуд не возникало разрыва межатомных связей в местах стыковки волн с различной  $\lambda$ . Начальные перемещения в плоскости листа графена и начальные скорости атомов были равны нулю. На рис. 2a и b серым (черным) цветом показаны атомы наноленты, имеющие положительные (отрицательные) смещения в направлении нормали к плоскости наноленты, полученные в результате задания начальных условий.

**Результаты моделирования.** Релаксация атомов в структурах, показанных на рис. 2а и b, привела



Рис. 2. (a, b) – Фрагмент наноленты у закрепленного края после задания начальных условий, моделирующих переход морщины с длиной волны  $\lambda_1 = W$  в морщины с длинами волн  $\lambda_1/2$  и  $\lambda_1/3$  соответственно. Серым (черным) цветом показаны атомы углерода, имеющие положительные (отрицательные) перемещения по нормали к плоскости наноленты. (c, d) – То же, что и на рис. а и b, но после релаксации до достижения одного из минимумов потенциальной энергии наноленты при  $\varepsilon_{xx}^0 = -0.08$ . Зависимости потенциальной энергии на атом (e) и максимальной величины смещения из плоскости (xy) (f) от номера n после релаксации для начальных условий  $\lambda_1 \to \lambda_1/2$  (сплошная линия) и  $\lambda_1 \to \lambda_1/3$  (пунктир) при  $\varepsilon_{xx}^0 = -0.08$ . Зависимости потенциальной энергии переходной области вблизи закрепленного края от ширины наноленты при начальных условиях  $\lambda_1 \to \lambda_1/2$  (светлые символы) и  $\lambda_1 \to \lambda_1/3$  (темные символы) при деформации  $\varepsilon_{xx}^0 = -0.06$  (g) и  $\varepsilon_{xx}^0 = -0.08$  (h)

при  $\varepsilon_{xx}^0 = -0.08$  к формированию структур, представленных на рис. 2с и d соответственно. На рис. 2 также даны зависимости потенциальной энергии *e* на атом (e) и максимальной величины смещения атомов из плоскости наноленты  $\Delta Z$  (f) от номера *n* после релаксации наноленты для  $\varepsilon_{xx}^0 = -0.08$ . Сплопной (пунктирной) линией показан результат для начальных условий  $\lambda_1 \to \lambda_1/2$  ( $\lambda_1 \to \lambda_1/3$ ). Отметим, что  $e(n) = (1/4M) \Sigma_{m=1}^M \Sigma_{k=1}^4 e_{m,n,k}$ , где  $e_{m,n,k}$  – потенциальная энергия атома (*m*, *n*, *k*).

Как видно из рис. 2е, зависимости e(n) для двух полученных равновесных конфигураций неоднократно пересекаются. Для того чтобы выяснить, какая из переходных конфигураций имеет более низкую общую потенциальную энергию, рассчитаем величину  $E = (4M/W) \sum_{n=0}^{N} [e(n) - e(0)]$ . Здесь e(0) – потенциальная энергия на атом в трансляционных ячейках с n = 0 (вдали от закрепленных краев наноленты). Были рассчитаны энергии конфигураций, полученных в результате релаксации двух видов начальных условий,  $\lambda_1 \to \lambda_1/2$  и  $\lambda_1 \to \lambda_1/3$ , для нанолент с компонентами упругой деформации  $\varepsilon_{xx}^0 = -0.06$ ,  $\varepsilon_{yy}^0 = 0.10$  (рис. 2g) и  $\varepsilon_{xx}^0 = -0.08$ ,  $\varepsilon_{yy}^0 = 0.10$  (рис. 2h). Можно отметить, что несмотря на значительное различие конфигураций ринклонов и протяженностей переходной области, полученные энергии переходных областей практически совпадают для двух рассмотренных значений деформации и для всех рассмотренных значений длины волны морщин вдали от края. Например, энергии переходных областей для нанолент, показанных на рис. 2c и d, составили  $E_{\lambda_1 \to \lambda_1/2} = 0.82391$  эB/Å и  $E_{\lambda_1 \to \lambda_1/3} = 0.82552$  эB/Å.

Из рис. 2g и h также следует, что с увеличением длины волны морщин вдали от закрепленного края



Рис. 3. Перемещения  $\Delta Z$  атомов по нормали к плоскости наноленты для равновесных конфигураций, полученных при начальных условиях  $\lambda_1 \rightarrow \lambda_1/2$  (a) и  $\lambda_1 \rightarrow \lambda_1/3$  (b), как функции m, n. Случай плоской деформации ( $\varepsilon_{xx}^0 = -0.08$ ,  $\varepsilon_{yy}^0 = 0.10$ )

энергия переходной области растет почти линейно, но все же несколько медленнее, чем по линейному закону. Последнее связано с тем, что если рассматривается край графена большей длины, то у системы имеется больше степеней свободы для понижения энергии путем создания переходных областей с несоразмерными переходами длины волны морщин.

Более детально профили ринклонов, возникших в результате релаксации, представлены на рис. За и b в виде зависимости перемещения  $\Delta Z$  атомов k = 1из плоскости листа графена от номера трансляционной ячейки (m, n) для начальных условий  $\lambda_1 \rightarrow \lambda_1/2$ и  $\lambda_1 \rightarrow \lambda_1/3$  соответственно. Максимальное значение  $\Delta Z$  достигается вдали от закрепленного края наноленты и для обоих случаев составляет 1.4 нм, что отвечает равновесной амплитуде морщины с длиной волны  $\lambda_1$  при деформации графена  $\varepsilon_{xx}^0 = -0.08$ ,  $\varepsilon_{yy}^{0} = 0.10$  [28]. Ринклон на рис. За вблизи закрепленного края в пределах ширины W содержит 5 знакопеременных волн, что соответствует схеме, показанной на рис. 2с. В случае же рис. 3b, помимо основных волн со сменой знака функции  $\Delta Z(n)$  (см. рис. 2d), вблизи закрепленного края можно отметить несколько изгибов зависимости  $\Delta Z(n)$ , не приводящих к смене знака. Таким образом, если ориентироваться только по смене знака функции  $\Delta Z(n)$ , то из рис. 2с можно установить два перехода,  $\lambda_1 \rightarrow \lambda_1/2 \rightarrow \lambda_1/5$ , а из рис. 2d один переход,  $\lambda_1 \rightarrow \lambda_1/3$ . Однако во втором случае, как это видно из рис. 3b, вблизи закрепленного края имеются дополнительные изгибы  $\Delta Z(n)$ , не приводящие к смене знака. В обоих случаях отчетливо прослеживается тенденция уменьшения длины волны морщин при приближении к закрепленному краю наноленты. Последнее также наблюдалось экспериментально в работе [12].

Рассмотрим упругие деформации, возникающие в наноленте в результате релаксации. На рис. 4 представлены распределения приращений упругих деформаций  $\Delta \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{xx}^0$  и  $\Delta \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{yy} - \varepsilon_{yy}^0$ вблизи закрепленного края, вызванных отклонением листа графена от плоской формы при формировании морщин и ринклонов. Компонента приращения упругой деформации по оси х достигает значений  $\Delta \varepsilon_{xx} = 0.03$  и имеет один порядок величины с деформацией  $\varepsilon_{xx}^0 = -0.08$ . В области ринклона не наблюдается существенного роста величины  $\Delta \varepsilon_{xx}$ . Компоненты приращения упругих деформаций  $\Delta \varepsilon_{yy}$  равны нулю вдали от закрепленного края, демонстрируют незначительный рост в переходной области и максимальны ( $\sim 0.003$ , что на порядок ниже значения деформации в плоскости листа графена,  $\varepsilon_{yy}^0 = -0.08$ ) вблизи края наноленты. В случае начальных условий  $\lambda_1 \rightarrow \lambda_1/3$  максимальное значение  $\Delta \varepsilon_{yy}$  несколько ниже, чем в случае  $\lambda_1 \rightarrow \lambda_1/2$ .

Письма в ЖЭТФ том 100 вып. 3-4 2014



Рис. 4. Приращения упругих деформаций в наноленте  $\Delta \varepsilon_{xx} = \varepsilon_{xx} - \varepsilon_{xx}^0$  при  $\lambda_1 \to \lambda_1/2$  (a) и  $\lambda_1 \to \lambda_1/3$  (b) и  $\Delta \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{yy} - \varepsilon_{yy}^0$  при  $\lambda_1 \to \lambda_1/2$  (c) и  $\lambda_1 \to \lambda_1/3$  (d) как функции m, n. Случай плоской деформации ( $\varepsilon_{xx}^0 = -0.08$ ,  $\varepsilon_{yy}^0 = 0.10$ )

Обсуждение и выводы. Ранее экспериментально [12] и посредством атомистического моделирования [28] было показано, что в случае однонаправленных однородных морщин в графеновой наноленте потенциальная энергия на атом зависит от длины волны морщины как  $e \sim \lambda^{-2}$ . Вблизи закрепленных краев длина волны морщин определяется условиями закрепления и величиной деформации графена. С удалением от закрепленного края оказывается энергети

чески выгодным увеличение длины волны морщин, реализуемое в переходных областях – ринклонах.

В настоящей работе методом молекулярной квазистатики показано, что разные начальные условия могут приводить к разным устойчивым конфигурациям ринклонов, различающимся энергией. Так, конфигурация, показанная на рис. 2с и 3а, имеет более низкую энергию, чем та, что представленная на рис. 2d и 3b. Несмотря на значительное отличие в протяженности и в конфигурации двух полученных равновесных структур, различие в их энергии оказывается небольшим. В первом случае  $E_{\lambda_1 \to \lambda_1/2} = 0.82391 \, \mathrm{sB/\AA}$  а во втором  $E_{\lambda_1 \to \lambda_1/3} = 0.82552 \, \mathrm{sB/\AA}$ .

Возмущение, вносимое закрепленным краем во все исследованные характеристики (плотность потенциальной энергии e, амплитуду перемещений перпендикулярно плоскости наноленты  $\Delta Z$  и компоненты приращения деформации  $\Delta \varepsilon_{xx}$ ,  $\Delta \varepsilon_{yy}$ ), распространяется от края в глубь наноленты на расстояние не более  $3\lambda_1$ .

Отметим, что несмотря на значительное различие конфигурации ринклонов и протяженности переходной области, полученных при релаксации начальных структур типа  $\lambda_1 \rightarrow \lambda_1/2$  и  $\lambda_1 \rightarrow \lambda_1/3$ , найденные энергии переходных областей для двух рассмотренных значений деформации и для всех рассмотренных значений длины волны морщин вдали от края практически совпадают. Этим, по-видимому, объясняется вариабельность формы наблюдаемых экспериментально морщин в графене.

Полученные результаты могут оказаться полезными для дальнейших исследований зависимости физических и механических свойств графена от топологии морщин и ринклонов, что поможет в решении важной технологической задачи управления свойствами графена путем его упругой деформации.

К.Е.А. выражает благодарность за поддержку РФФИ (грант #14-02-97029-р поволжье-а). С.В.Д. благодарит за поддержку РНФ (грант #14-13-00982) и программу Российской Федерации #5-100-2020.

- A.K. Geim and K.S. Novoselov, Nat. Mater. 6, 183 (2007).
- J. U. Lee, D. Yoon, and H. Cheong, Nano Lett. 12, 4444 (2012).
- Z. Zhang, W. H. Duan, and C. M. Wang, Nanoscale 4, 5077 (2012).
- C. Wang, Y. Liu, L. Lan, and H. Tan, Nanoscale 5, 4454 (2013).
- K. Min and N. R. Aluru, Appl. Phys. Lett. 98, 013113 (2011).
- W. H. Duan, K. Gong, and Q. Wang, Carbon 49, 3107 (2011).
- 7. A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. No-

voselov, and A.K. Geim, Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009).

- A. H. Castro Neto and K. Novoselov, Rep. Prog. Phys. 74, 082501 (2011).
- P. P. Azar, N. Nafari, and M. R. R. Tabar, Phys. Rev. B 83, 165434 (2011).
- A. Smolyanitsky and V. K. Tewary, Nanotechnology 24, 055701 (2013).
- W. Bao, K. Myhro, Z. Zhao, Z. Chen, W. Jang, L. Jing, F. Miao, H. Zhang, C. Dames, and C. N. Lau, Nano Lett. 12, 5470 (2012).
- L. Meng, Y. Su, D. Geng, G. Yu, Y. Liu, R.F. Dou, J.C. Nie, and L. He, Appl. Phys. Lett. **103**, 251610 (2013).
- V. E. Calado, G. F. Schneider, A. M. M. G. Theulings, C. Dekker, and L. M. K. Vandersypen, Appl. Phys. Lett. 101, 103116 (2012).
- 14. Z. Wang and M. Devel, Phys. Rev. B 83, 125422 (2011).
- W. Bao, F. Miao, Z. Chen, H. Zhang, W. Jang, C. Dames, and C. N. Lau, Nat. Nanotechnol. 4, 562 (2009).
- A. J. Gil, S. Adhikari, F. Scarpa, and J. Bonet, J. Phys.: Cond. Matt. 22, 145301 (2010).
- H. Vandeparre, M. Pieirua, F. Brau, B. Roman, J. Bico, C. Gay, W. Bao, C. N. Lau, P. M. Reis, and P. Damman, Phys. Rev. Lett. **106**, 224301 (2011).
- Y. Mei, S. Kiravittaya, S. Harazim, and O.G. Schmidt, Mater. Sci. Eng. R 70, 209 (2010).
- V. M. Pereira, A. H. C. Neto, H. Y. Liang, and L. Mahadevan, Phys. Rev. Lett. **105**, 156603 (2010).
- C. Wang, L. Lan, and H. Tan, Phys. Chem. Chem. Phys. 15, 2764 (2013).
- C. G. Wang, L. Lan, Y. P. Liu, H. F. Tan, and X. D. He, Int. J. Solids Struct. 50, 1812 (2013).
- J. A. Baimova, S. V. Dmitriev, K. Zhou, and A. V. Savin, Phys. Rev. B 86, 035427 (2012).
- A. V. Savin, Yu. S. Kivshar, and B. Hu, Phys. Rev. B. 82, 195422 (2010).
- С.В. Дмитриев, Ю.А. Баимова, А.В. Савин, Ю.С. Кившарь, Письма в ЖЭТФ 93, 632 (2011).
- J. A. Baimova, S. V. Dmitriev, and K. Zhou, Europhys. Lett. 100, 36005 (2012).
- Е. А. Корзникова, А. В. Савин, Ю. А. Баимова, С. В. Дмитриев, Р. Р. Мулюков, Письма в ЖЭТФ 96, 238 (2012).
- 27. E. A. Korznikova, J. A. Baimova, and S. V. Dmitriev, Europhys. Lett. **102**, 60004 (2013).
- 28. Е.А. Корзникова, Фундаментальные проблемы современного материаловедения **11**(1), 22 (2014).