

# Взаимодействие индентора атомно-силового микроскопа с морщинами на графеновых нанолентах

Баимова Ю.А.<sup>1,2,†</sup>, Жоу К.<sup>2</sup>

† julia.a.baimova@gmail.com

<sup>1</sup> Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Халтурина 39, 450001 Уфа

<sup>2</sup> Школа механики и аэрокосмической инженерии, Наньянский технический университет, Наньянг авеню, 50, 639798, Сингапур

## Interaction of atomic force microscope tip with ripples in graphene nanoribbons

J.A. Baimova<sup>1,2</sup>, K. Zhou<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute for Metals Superplasticity Problems RAS, Khalturin St. 39, 450001 Ufa

<sup>2</sup> School of Mechanical and Aerospace Engineering, Nanyang Technological University, Nanyang Avenue, 50, 639798, Singapore

Физические свойства графеновых нанолент можно изменять путем контролируемого введения морщин, прикладывая упругую деформацию. Атомно-силовая микроскопия является одним из широко применяемых методов исследования морщин на листах графена. В данном письме исследуется взаимодействие индентора атомного силового микроскопа с морщинами в графеновых нанолентах с закрепленными краями. Методом молекулярной динамики рассчитан прогиб графеновой наноленты в зависимости от силы, действующей со стороны индентора и от его положения относительно края наноленты.

**Ключевые слова:** графен, морщины, атомно-силовой микроскоп, моделирование.

Physical properties of graphene nanoribbons can be changed in a controllable way by introducing ripples via application of homogeneous elastic strain. Atomic force microscopy is a popular method used for measuring parameters of ripples in graphene sheets. In this letter, the interaction between atomic force microscope tip and ripples in graphene nanoribbons with clamped edges is investigated. With the help of molecular dynamics simulations, the displacements in graphene nanoribbon as the function of force acting from the tip were calculated for different positions of the tip with respect to the nanoribbons edge.

**Keywords:** graphene, ripples, atomic force microscopy, simulation.

### 1. Введение

Графен, представляющий собой моноатомный слой углерода, привлекает значительное внимание исследователей благодаря своим уникальным электронным [1], механическим [2], физическим [3,4] и оптическим [5] свойствам. Механические и физические свойства графена значительным образом зависят от его структуры. В графене нередко обнаруживаются отклонения от плоской конфигурации в виде морщин, которые могут иметь наномасштабные размеры [6,7].

В настоящее время получение больших листов графена затруднено, поэтому представляет большой интерес исследование графеновых нанолент, которые гораздо легче, как получать так и исследовать экспериментально.

Графен теряет свою плоскую форму вследствие различных факторов, таких как однородное сжатие [8,9], взаимодействие с подложкой [10], термофлуктуации [11]. Влияние сжимающих напряжений было исследовано в рамках метода молекулярной структурной механики [12]. Атомистическое континуальное моделирование графеновой мембраны представлено в работе [13].

Область устойчивости плоского бесконечного листа графена в трехмерном пространстве деформаций, скорости звука и плотности фононных состояний в бесконечном графене были проанализированы в работах [14-16]. Авторами было проведено молекулярно-динамическое исследование морщин [17], а так же их флуктуаций под действием температуры [18] в графене и графеновых нанолентах.

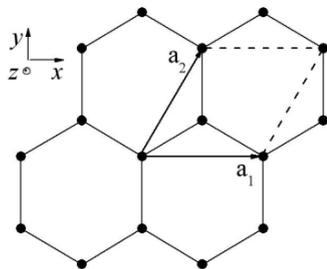
Одним из активно применяемых методов исследования графеновых нанолент является атомно-силовая микроскопия, которая позволяет исследовать ряд физических и механических свойств [19,20]. Атомно-силовая микроскопия может быть так же применена для получения графеновых пленок [21]. Молекулярно-динамическое моделирование дает возможность исследовать эти процессы на атомарном уровне.

Целью данной работы являлось исследование влияния индентора атомно-силового микроскопа на конфигурацию одномерных морщин, которые могут быть получены в графеновой наноленте под действием упругой деформации.

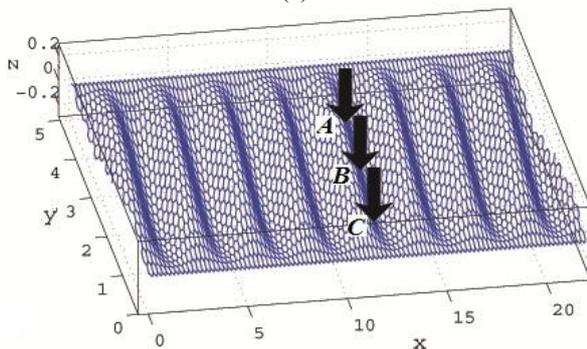
## 2. Описание модели

Примитивная ячейка графена, определяемая векторами трансляции  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ , содержит два атома, каждый из которых имеет три степени свободы – компоненты вектора перемещения (см. рис. 1,а). Ось  $x$  совпадает с направлением «зигзаг», а ось  $y$  – с направлением «кресло».

Взаимодействие атомов углерода будем описывать стандартным набором межатомных потенциалов взаимодействия, учитывающих энергии деформации валентных связей, валентных и торсионных углов [22]. Потенциалы, предложенные в [22], были успешно апробированы в работах [23-25] для решения целого ряда задач. Стандартный набор потенциалов дает значение равновесной длины валентной связи  $\rho_0 = 1,418 \text{ \AA}$ .



(a)



(b)

**Рис. 1.** а) Кристаллическая решетка графена и вектора трансляции примитивной ячейки,  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$ , содержащей два атома углерода. б) Начальная конфигурация графеновой наноленты шириной  $N = 20$  и длиной  $M = 100$  с краями, закрепленными параллельно оси  $x$ , с морщинами, возникающими при деформации  $\epsilon_{xx} = -\epsilon_{yy} = -0,1$ ,  $\epsilon_{xy} = 0,1$ . Буквы  $A$ ,  $B$  и  $C$ , а так же стрелки, обозначают три исследованных положения индентора атомно-силового микроскопа.

Отметим работу [26] по структурному моделированию межатомных взаимодействий графена.

Вдоль направления «зигзаг», атомы наноленты закреплены, в то время как в направлении «кресло», прикладываются периодические граничные условия.

Ширина наноленты определяется количеством примитивных ячеек  $N$  вдоль оси  $y$ . Действительная ширина наноленты зависит от  $N$ , а также от приложенной деформации, и может быть рассчитана как  $Na(\sqrt{3}/2)(1+\epsilon_{yy})$ . Длина наноленты определяется количеством примитивных ячеек  $M$  вдоль оси  $x$ . Действительная длина наноленты может быть рассчитана как  $Ma(1+\epsilon_{xx})$ .

Решетка графена подвергалась однородной деформации в своей плоскости, которая характеризуется тремя компонентами  $\epsilon_{xx} = -\epsilon_{yy} = \{0,05; 0,1\}$  и  $\epsilon_{xy} = 0,1$ . В данной работе рассматривалась графеновая нанолента шириной  $N = 20$  ячеек периодичности и длиной  $M = 105$  ячеек периодичности для деформации  $\epsilon_{xx} = -\epsilon_{yy} = 0,1$  и  $M = 100$  ячеек периодичности для деформации  $\epsilon_{xx} = -\epsilon_{yy} = 0,1$ . Начальная конфигурация графеновой наноленты, содержащей морщины, показана на рис. 1,б для деформации  $\epsilon_{xx} = -\epsilon_{yy} = 0,1$ ,  $\epsilon_{xy} = 0,1$ .

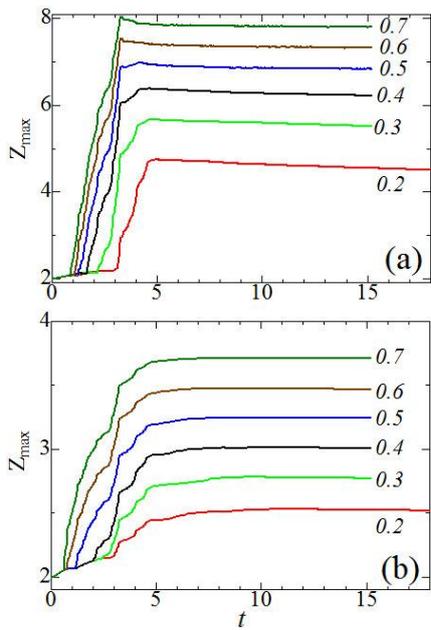
Было исследовано три различных положения индентора атомно-силового микроскопа вдоль ширины наноленты: в центральной части ( $A$ ), на  $1/4$  ширины наноленты ( $B$ ) и возле края наноленты ( $C$ ) (см. рис. 1,б).

Моделирование проводилось следующим образом. Действие индентора на лист графена моделировалось приложением силы  $F_z$ , действующей по нормали к листу, к каждому атому в круге радиусом  $3\rho_0 = 4,254 \text{ \AA}$ . В данном круге находилось 20 атомов углерода, то есть суммарная сила от индентора равнялась  $20F_z$ . Действие индентора начиналось в нулевой момент времени и проводилась минимизация энергии системы по методу релаксационной динамики, для чего, в уравнения движения атомов углерода вводился вязкий член. После завершения процесса релаксации регистрировались и анализировались прогибы листа графена.

## 3. Результаты моделирования

Прежде всего, опишем параметры равновесных морщин при нулевой температуре  $T = 0 \text{ K}$  для двух деформаций  $\epsilon_{xx} = -\epsilon_{yy} = \{0,05; 0,1\}$ , указав амплитуду  $A$ ; угол ориентации  $\alpha$ ; длину волны  $\lambda$ ; и энергию формирования морщин,  $E = E_0 - E_r$ , где  $E_0$  это потенциальная энергия на атом в плоской, однородно деформированной графеновой наноленте, а  $E_r$  потенциальная энергия на атом релаксированной наноленты с морщинами: при  $\epsilon_{xx} = -\epsilon_{yy} = -0,05$ ,  $A = 1,71 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 67^\circ$ ,  $\lambda = 15$  ячеек периодичности, и  $E = 0,07 \text{ эВ}$ ; при  $\epsilon_{xx} = -\epsilon_{yy} = 0,1$ ,  $A = 1,99 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 73^\circ$ ,  $\lambda = 12,5$  ячеек периодичности и  $E = 0,172 \text{ эВ}$ .

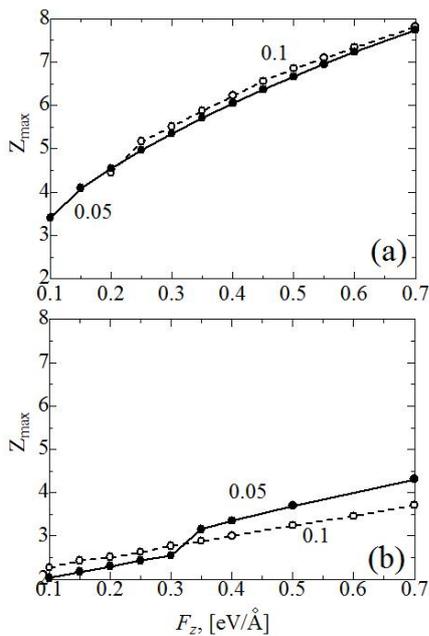
На рис. 2 показано максимальное смещение вдоль оси  $Z_{max}$ , как функция времени для положений индентора  $A$  (а), и  $C$  (б). Положение  $B$  также было исследовано, однако результаты близки к аналогичным результатам для положения  $A$ . Разные кривые демонстрируют зависимость для различных величин силы с которой индентор действует на точку на поверхности наноленты (величина действующей силы указана рядом с каждой кривой). Как



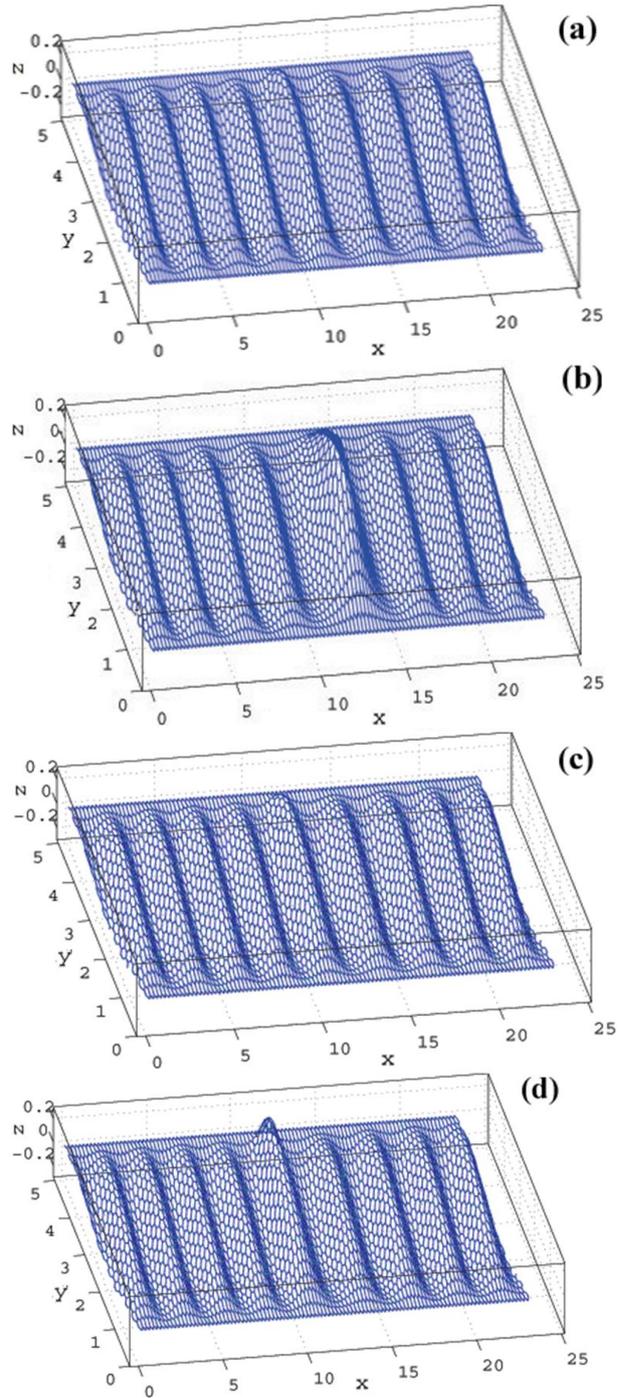
**Рис. 2.** Максимальное смещение вдоль оси  $z$  как функция времени для различных величин силы индентора  $F_z$  (величина силы указана рядом с каждой кривой в эВ/Å) показано для двух случаев: (а) положение А, (б) положение С.

видно из рисунка, на начальном этапе нанолента сопротивляется действию индентора атомно-силового микроскопа, и время сопротивления зависит от величины приложенной силы. То есть, чем больше сила индентора, тем меньше времени необходимо для того, чтобы преодолеть сопротивление. Было обнаружено, что величина максимального смещения вдоль  $z$  для положений А и В в два раза больше, чем для положения С.

На рис. 3 показано максимальное смещение вдоль оси  $z$ ,  $Z_{max}$ , как функция времени для двух степеней де-

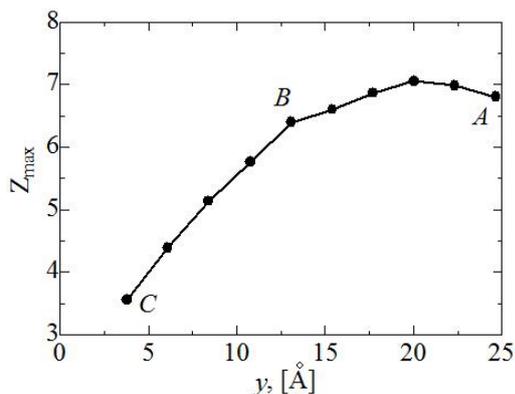


**Рис. 3.** Максимальное смещение вдоль оси  $z$ , как функция силы индентора для двух степеней деформации  $\epsilon_{xx} = -\epsilon_{yy} = -0,05$  (сплошная линия, закрытые точки) и  $\epsilon_{xx} = -\epsilon_{yy} = -0,1$  (пунктирная линия, открытые точки) для двух положений индентора: (а) А и (б) С.



**Рис. 4.** (а,б) Морщины в графеновой наноленте зигзаг шириной  $N = 20$  и длиной  $M = 100$  с закрепленными краями (параллельно оси  $x$ ) при деформации  $\epsilon_{xx} = -\epsilon_{yy} = -0,1$ ,  $\epsilon_{xy} = 0,1$  при положении индентора А и силе индентора  $F_z = 0,1$  (а) и  $F_z = 0,6$  (б). (с,д) То же, что на (а,б), для положения индентора С.

формации  $\epsilon_{xx} = -\epsilon_{yy} = -0,05$  (сплошная линия, закрытые точки) и  $\epsilon_{xx} = -\epsilon_{yy} = -0,1$  (пунктирная линия, открытые точки) для двух положений индентора: (а) А, (б) С. Как видно из рисунка, наибольшее влияние величина деформации оказывает, когда индентер атомно-силового микроскопа находится у края наноленты. Из рис. 3,б видно, что меньшая деформация приводит к большому прогибу наноленты под действием индентора. Результаты для положения индентора В аналогичны результатам, показанным на рис. 3,а.



**Рис. 5.** Максимальное смещение вдоль оси  $z$  как функция положения индентора,  $y$ , при деформации  $\epsilon_{xx} = -\epsilon_{yy} = -0,1$ ,  $\epsilon_{xy} = 0,1$  и  $F_z = 0,6$ . Буквы А, В, С соответствуют положениям индентора А, В, С на рис. 1,б.

Трёхмерные примеры графеновых нанолент, шириной  $N = 20$  и длиной  $M = 100$ , с морщинами показаны на рис. 4 при деформации  $\epsilon_{xx} = -\epsilon_{yy} = -0,1$ ,  $\epsilon_{xy} = 0,1$  для положения индентора А и силы индентора  $F_z = 0,1$  (а) и  $F_z = 0,6$  (б), соответственно. На рис. 4,с,d показано тоже, что на (а,б), но для положения индентора С. Увеличение силы индентора приводит к увеличению прогиба наноленты, что хорошо видно, как для положения индентора А, так и для С.

На рис. 5 показано максимальное смещение вдоль оси  $z$  как функция положения индентора,  $y$ , при деформации  $\epsilon_{xx} = -\epsilon_{yy} = -0,1$ ,  $\epsilon_{xy} = 0,1$ . Буквы А, В, С соответствуют положениям А, В, С на рис. 1,б. Из рисунка видно, что наибольшего смещения мы можем добиться, действуя индентором вблизи половины ширины наноленты.

#### 4. Заключение

Методом молекулярной динамики исследовано влияние силы, с которой действует индентор атомно-силового микроскопа, на морщины в графеновой наноленте. Были исследованы три разных положения индентора вдоль ширины наноленты. Чем дальше находится индентор от края наноленты, тем больший максимальный прогиб наноленты он вызывает. Исследование влияния величины деформации наноленты на ее прогиб под действием индентора показало, что наибольшее влияние величина деформации оказывает при приложении индентора вблизи закрепленных краев. В этом случае, чем меньше деформация, тем больше прогиб наноленты.

В целом, для исследованных параметров наноленты и степеней ее деформации, прогибы невелики и рисунок морщин не разрушается, если сила со стороны индентора не превышает  $20 \text{ эВ/Å}$ .

Авторы признательны Дмитриеву С.В. за обсуждения результатов работы. Работа была поддержана грантом РФФИ 11-08-97057-р\_поволжье\_а.

#### Литература

1. A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
2. C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone. *Science*. **321**, 385 (2008).
3. A.K. Geim, K.S. Novoselov. *Nature Materials*. **6**, 183 (2007).
4. M.B. Belonenko, N.G. Lebedev, N.N. Yanyushkina, M.M. Shakirzyanov. *Physics of the Solid State*. **52(9)**, 1952 (2010).
5. J.I. Inoue. *Phys. Rev. B* **83**, 205404 (2011).
6. Meyer, J.C. et al. *Nature*. **446**, 60 (2007).
7. U. Bangert, et al. *Phys. Status Solidi*. **A206**, 1117 (2009).
8. M. Neek-Amal, F.M. Peeters. *Phys. Rev.* **B82**, 085432 (2010).
9. Z.F. Wang, Y. Zhang, F. Liu, *Phys. Rev.* **B83**, 041403(R) (2011).
10. R. Miranda, A.L. Vazquez de Parga, *Nature Nanotechnology*. **4**, 549 (2009).
11. A. Fasolino, J.H. Los, M.I. Katsnelson, *Nature Mater.* **6**, 858 (2007).
12. S.C. Pradhan, T. Murmu, *Comput. Mater. Sci.* **47**, 268 (2009).
13. R. Larsson, K. Samadikhah, *Comput. Mater. Sci.* **50**, 1744 (2011).
14. S.V. Dmitriev, J.A. Baimova, A.V. Savin, Y.S. Kivshar, *Comput. Mater. Sci.* **53**, 194 (2012).
15. S.V. Dmitriev, Yu.A. Baimova, A.V. Savin, Yu.S. Kivshar, *JETP Lett.* **93**, 571 (2011).
16. Yu.A. Baimova, A.V. Savin. *Letters on Materials*. **1(3)**, 171 (2011) (in Russian) [Ю.А. Баимова, А.В. Савин, *Письма о материалах* **1(3)**, 171 (2011)].
17. J.A. Baimova, S.V. Dmitriev, K. Zhou. *Phys. Status Solidi* **B249**, 1393 (2012).
18. J.A. Baimova, S.V. Dmitriev, K. Zhou, A.V. Savin. *Phys. Rev.* **B86**, 035427 (2012).
19. H.C. Schniepp et al. *ACS Nano*. **2(12)**, 2577, (2008).
20. C. Lee, X. Wei, Q. Li et al. *Phys. Status Solidi* **B246(11-12)**, 2562 (2009).
21. A.J.M. Giesbersa, U. Zeitlera, S. Neubeck, F. Freitag, K.S. Novoselov, and J.C. Maan, arXiv: 0806.0176.
22. A.V. Savin, Yu.S. Kivshar, B. Hu. *Phys. Rev.* **B82**, 195422 (2010).
23. A.V. Savin, Yu.S. Kivshar. *EPL*. **82**, 66002 (2008).
24. A.V. Savin, Yu.S. Kivshar. *Phys. Rev.* **B81**, 165418 (2010).
25. A.V. Savin. *Letters on Materials* **1(1)**, 3 (2011) (in Russian) [А.В. Савин. *Письма о материалах* **1(1)**, 3 (2011)].
26. A.M. Krivtsov, N.F. Morozov. *Phys. Solid State*. **44(12)**, 2260 (2002).