

18,12

Расслоение многослойных графеновых нанолент на плоских подложках

© А.В. Савин^{1,2}, А.П. Клинов¹

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, artemklinov@gmail.com

Поступила в Редакцию 27 мая 2022 г.

В окончательной редакции 13 июня 2022 г.

Принята к публикации 14 июня 2022 г.

Методом молекулярной динамики показано, что на плоской поверхности кристалла h-BN (на плоской подложке) многослойные наноленты графена будут за счет термической активации разделяться, образуя на подложке паркет из отдельных листов графена. Расслоение наноленты графена требует преодоления энергетического барьера, связанного с начальным сдвигом ее верхнего листа. После преодоления барьера расхождение листов графена идет самопроизвольно с выделением энергии. Оценена величина этого барьера и проведено моделирование расслоения двухслойных нанолент. Показано существование двух сценариев этого процесса. В первом сценарии верхний слой наноленты сползает вдоль длинной стороны, а во втором — сползание сопровождается поворотом листов графена относительно друг друга. Первый сценарий реализуется для вытянутых нанолент, второй — для двухслойных чешуек, близких к квадратной форме.

Ключевые слова: графен, многослойные наноленты, плоская подложка, расслоение нанолент.

DOI: 10.21883/FTT.2022.10.53110.390

1. Введение

Слоистые двумерные (2D) материалы, такие как графен (G), гексагональный нитрид бора (h-BN), дисульфид молибдена (MoS₂) и вольфрама (WS₂), привлекают большой интерес из-за своих уникальных электронных [1–3] и механических [4–7] свойств. В настоящее время повышенный интерес вызывают гетерогенные слоистые материалы, которые могут демонстрировать различные новые физические свойства по сравнению с их однородными аналогами [8–10]. Например, использование гетероструктур G/h-BN позволяет получить нужные электронные свойства [11,12], а также существенно понизить трение между слоями [13].

Наноленты графена являются сверхмягкими на изгиб, они могут скользить друг по другу, изгибаться, заполняя неровности подложки [7]. Это позволяет многослойным нанолентам, помещенным на плоскую подложку (например, при помощи методики, описанной в [7]), при механическом воздействии на нее расслаиваться и образовывать на ней гладкий „паркет“ из однослойных нанолент [14]. В работе [15] было отмечено, что идеальные плоские поверхности многослойных кристаллов обладают способностью самоочистки от загрязнений. В настоящей работе будет показано, что на плоской поверхности многослойного кристалла, например, на поверхности h-BN, многослойные наноленты графена могут за счет термической активации самопроизвольно расслаиваться, превращая изначально загрязненную

ими шероховатую поверхность в идеально гладкую. С использованием крупнозернистой 2D цепной модели и полноатомной 3D-модели будет промоделирован процесс расслоения многослойных нанолент графена на поверхностях кристаллов h-BN и графита. Работа построена следующим образом. В разд. 2 строится 2D цепная модель, используемая далее для моделирования смещения слоев многослойных нанолент графена. В разд. 3 моделируется расслоение многослойных нанолент графена, находящихся на плоской поверхности кристалла h-BN. В разд. 4 моделируется расслоение нанолент на плоской поверхности кристалла графита. В разд. 5 рассматривается расслоение двухслойных нанолент с использованием полноатомной 3D-модели, анализируется влияние формы наноленты на скорость разделения ее слоев. Заключение приводится в разд. 6.

2. 2D-модель

Для описания динамики слоистых структур из листов и нанолент графена (G), гексагонального нитрида бора (h-BN) удобно использовать двумерную модель системы молекулярных цепей [16–18]. Если считать, что наноленты (наноленты) G и h-BN лежат так, что у всех них направление зигзаг совпадает с осью x (см. рис. 1), то двумерная цепная модель будет описывать сечение многослойной системы вдоль оси x . Тогда одной частице

в двумерной модели будут соответствовать все атомы наноленты, имеющие одинаковые координаты x, z .

Если атомы, расположенные вдоль одной линии, параллельной оси y , двигаются синхронно, меняя только координаты x, z , то гамильтониан одной наноленты графена (h-BN) будет иметь вид гамильтониана цепи, расположенной в плоскости xz :

$$H_i = \sum_{n=1}^N \left[\frac{1}{2} M_i (\dot{\mathbf{u}}_n, \dot{\mathbf{u}}_n) + V_i(R_n) + U_i(\theta_n) \right]. \quad (1)$$

Здесь индекс $i = 1$, если рассматривается нанолента графена (G), и $i = 2$, если рассматривается нанолента нитрида бора (h-BN). Двухмерный вектор $\mathbf{u}_n = (x_n, z_n)$ задает координаты n -ой частицы цепи. Масса частицы для цепи G совпадает с массой атома углерода $M_1 = M_C = 12m_p$, а для цепи BN — со средней массой атомов бора и азота $M_2 = (M_B + M_N)/2 = 12.41m_p$ ($m_p = 1.66 \cdot 10^{-27}$ kg — масса протона).

Потенциал

$$V_i(R) = \frac{1}{2} \kappa_i (R - R_i)^2 \quad (2)$$

описывает продольную жесткость цепи, κ_i — жесткость взаимодействия, R_i — равновесная длина связи (шаг цепи), $R_n = |\mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_n|$ — расстояние между соседними узлами n и $n + 1$.

Потенциал

$$U_i(\theta) = \varepsilon_i [1 + \cos(\theta)] \quad (3)$$

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 $\mathbf{v}_n = \mathbf{u}_{n+1} - \mathbf{u}_n$.

Параметры потенциалов (2), (3) для цепи G определены в [16,17], а для цепи h-BN в [19] из анализа дисперсионных кривых нанолент графена и нитрида бора. Для цепи G продольная жесткость $\kappa_1 = 405$ N/m, шаг цепи $R_1 = r_{CC}\sqrt{3}/2 = 1.228$ Å ($r_{CC} = 1.418$ Å — длина валентной связи C–C в листе графена), энергия $\varepsilon_1 = 3.5$ eV. Для цепи h-BN жесткость $\kappa_2 = 480$ N/m, шаг $R_2 = r_{BN}\sqrt{3}/2 = 1.252$ Å ($r_{BN} = 1.446$ Å — длина валентной связи B–N в листе h-BN), энергия $\varepsilon_2 = 1.10$ eV.

Отметим, что гамильтониан цепи (1) дает энергию деформации наноленты, приходящуюся на продольную полосу ширины $\Delta y = \sqrt{3}R_i$. Далее энергию цепей будем нормировать по наноленте графена, поэтому энергию нанолент h-BN нужно умножить на нормирующий множитель $c = R_1/R_2 = r_{CC}/r_{BN} = 0.9808$.

Междоузельные взаимодействия цепей с высокой точностью описываются потенциалами Леннарда–Джонса (5,11)

$$W_i(r) = \varepsilon_i [5(r_i/r)^{11} - 11(r_i/r)^5]/6. \quad (4)$$

Здесь r — расстояние между взаимодействующими узлами, ε_i — энергия взаимодействия, r_i — рав-

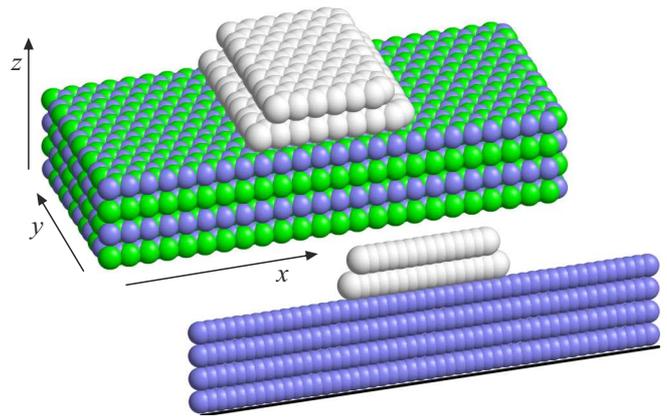


Рис. 1. Схема построения двумерной цепной модели для двухслойной чешуйки графена, лежащей на плоской поверхности кристалла h-BN.

новесная длина (индекс $i = 1$, если описывается взаимодействие узлов цепи G, $i = 2$ — взаимодействие узлов цепи h-BN, $i = 3$ — взаимодействие узла цепи G с узлом цепи h-BN). Параметры потенциала (4): $\varepsilon_1 = 0.00832$ eV, $r_1 = 3.607$ Å [20]; $\varepsilon_2 = 0.01511$ eV, $r_2 = 3.642$ Å; $\varepsilon_3 = 0.01433$ eV, $r_3 = 3.701$ Å [19].

При моделировании динамики многослойной подложки необходимо ограничить число слоев. Поэтому будем считать, что первый (самый нижний) слой взаимодействует с неподвижной плоской поверхностью кристалла (на рис. 1 эта поверхность показана черной линией). Энергия взаимодействия атомов слоев с неподвижной подложкой может быть описана (k, l) потенциалом Леннарда–Джонса

$$P_i(h) = e_i [k(h_i/h)^l - l(h_i/h)^k]/(l - k), \quad (5)$$

где h — расстояние атома до плоскости неподвижной подложки, e_i — энергия взаимодействия, h_i — равновесная длина, степени $l = 10$, $k = 3.75$. Индекс $i = 1$ для многослойного листа G, $i = 2$ — листа BN. Параметры потенциала (5): $e_1 = 0.0903$ eV, $h_1 = 3.46$ Å [19]; $e_2 = 0.0974$ eV, $h_2 = 3.49$ Å [20].

Рассмотрим K -слойные структуры, представленные на рис. 1. Пусть первые $k = 1, \dots, K_1$ слоев соответствуют BN-цепям (слоям кристалла h-BN), состоящим из $N_k = N_{bn}$ звеньев. Эти слои лежат на плоской твердой подложке и взаимодействуют с ней (будем считать, что поверхность твердой подложки совпадает с плоскостью $z = 0$). Последние K_2 слоев ($K = K_1 + K_2$) соответствуют G цепям K_2 -слойной наноленты (чешуйки) графена, лежащей на многослойной подложке h-BN. Координаты такой системы K цепей задаются векторами

$$\{\mathbf{u}_{n,k} = (x_{n,k}, z_{n,k})\}_{n=1, k=1}^{N_k, K}$$

где n — номер узла k -й цепи (N_k — число узлов в цепи). Гамильтониан системы цепей будет иметь вид

$$H = \sum_{j=1}^{K_1} \sum_{n=1}^{N_{bn}} \frac{1}{2} c M_2(\dot{\mathbf{u}}_{n,j}, \dot{\mathbf{u}}_{n,j}) + \sum_{j=K_1+1}^K \sum_{n=1}^{N_j} \frac{1}{2} M_1(\dot{\mathbf{u}}_{n,j}, \dot{\mathbf{u}}_{n,j}) + E_1 + E_2 + E_3, \quad (6)$$

где потенциальная энергия системы G цепей

$$E_1 = \sum_{j=K_1+1}^K \sum_{n=1}^{N_j} [V_1(R_{n,j}) + U_1(\theta_{n,j})] + \sum_{i=K_1+1}^{K-1} \sum_{j=i+1}^K \sum_{n=1}^{N_i} \sum_{k=1}^{N_j} W_1(r_{n,i;k,j}), \quad (7)$$

энергия системы BN цепей

$$E_2 = c \sum_{j=1}^{K_1} \sum_{n=1}^{N_{bn}} [V_2(R_{n,j}) + U_2(\theta_{n,j}) + P_2(z_{n,j})] + c \sum_{i=1}^{K_1-1} \sum_{j=i+1}^{K_1} \sum_{n=1}^{N_{bn}} \sum_{k=1}^{N_{bn}} W_2(r_{n,i;k,j}), \quad (8)$$

энергия взаимодействия G цепей с BN цепями

$$E_3 = \sum_{j=1}^{K_1} \sum_{i=K_1+1}^K \sum_{n=1}^{N_{bn}} \sum_{k=1}^{N_i} W_3(r_{n,j;k,i}). \quad (9)$$

3. Расслоение чешуек графена на подложке h-BN

Проанализируем сначала процесс расслоения двухслойной чешуйки графена, расположенной на плоской поверхности кристалла h-BN — см. рис. 2, а. Будем считать, что подложка состоит из трех цепей h-BN, лежащих на твердой подложке (возьмем $K_1 = 3$, $N_{bn} = 300$), а на ней лежит двухслойная G цепочка ($K_2 = 2$, $N_2 \leq N_1 = 100$). Рассмотрим вначале симметричную конфигурацию, при которой верхний слой чешуйки полностью лежит над нижним.

Для нахождения стационарного состояния системы нужно численно решить задачу на минимум потенциальной энергии

$$E = E_1 + E_2 + E_3 \rightarrow \min : \{\mathbf{u}_{n,j}\}_{n=1, j=1}^{N_j, K}. \quad (10)$$

Для получения стационарного состояния чешуйки со сдвинутым верхним слоем нужно верхнюю цепочку сдвинуть вправо и при решении задачи (10) зафиксировать x координаты левого конца нижней и правого конца верхней цепи. Тогда, последовательно сдвигая верхнюю цепь и решая задачу (10), мы получим зависимость

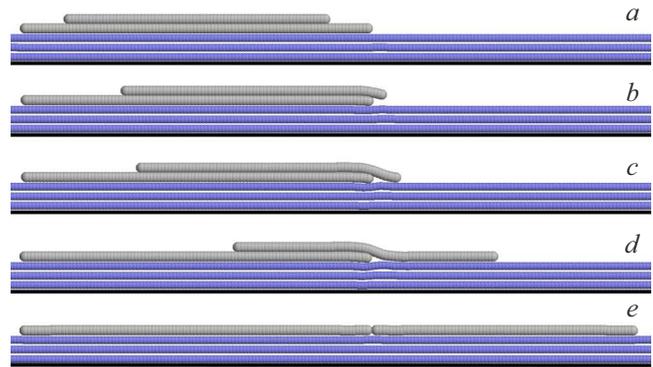


Рис. 2. Изменение формы двухслойной чешуйки графена (число звеньев $N_1 = 100$, $N_2 = 75$), расположенной на многослойной подложке, образованной поверхностью кристалла h-BN, от расстояния d между проекциями на ось x правых концов слоев чешуйки: (a) $d = -1.50$, (b) 0.47 , (c) 0.98 , (d) 4.48 , (e) 9.43 nm.

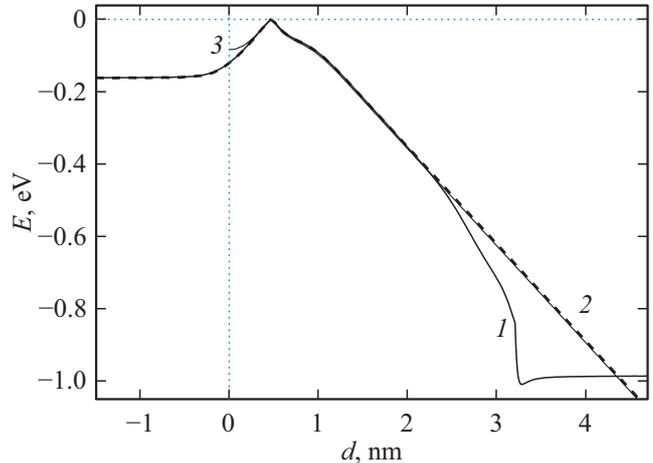


Рис. 3. Зависимость энергии двухслойной чешуйки графена E , расположенной на многослойной подложке, образованной поверхностью кристалла h-BN, от расстояния d от проекции на ось x правого края нижнего слоя до проекции правого края верхнего слоя чешуйки. Число звеньев нижнего слоя чешуйки $N_1 = 100$, верхнего $N_2 = 25, 75, 100$ (кривые 1, 2, 3). Зависимости $E(d)$ нормированы так, чтобы максимальное значение энергии равнялось нулю.

энергии системы E от величины перекрытия слоев чешуйки, которое удобно характеризовать расстоянием между проекциями на ось x правых краев чешуек $d = x_{K,N_2} - x_{K-1,N_1}$.

Характерный вид зависимостей $E(d)$ представлен на рис. 3. Если верхний слой чешуйки значительно меньше нижнего, то его смещение к краю чешуйки вначале не меняет энергию системы. Энергия начинает заметно расти при расстоянии между краями $d > -5 \text{ \AA}$ и достигает максимального значения при $d = d_0 = 4.7 \text{ \AA}$. Дальнейший сдвиг вправо приводит к монотонному уменьшению энергии. При $d = d_0$ происходит образование максимально допустимого „карниза“ — см. рис. 2, б.

При дальнейшем сдвиге верхний край изгибается и соприкасается с подложкой (рис. 2, *c*). Далее происходит сползание верхнего слоя на подложку (рис. 2, *d*), энергия системы линейно уменьшается с увеличением смещения d . Минимум энергии достигается при полном сползании верхнего слоя с нижнего и соприкосновении их краев (рис. 2, *e*). Дальнейший сдвиг верхнего слоя чешуйки приводит уже к росту энергии из-за уменьшения энергии взаимодействия краев. Энергия взаимодействия атома углерода с листом h-BN выше, чем энергия взаимодействия с листом графена. Поэтому наноленте графена всегда энергетически более выгодно расположиться на поверхности кристалла h-BN, чем находиться на другой наноленте графена. Для начала сползания верхней наноленте необходимо подойти к краю нижней и перегнуться через него. Это требует преодоления энергетического барьера $\Delta E = 0.16$ eV (если наноленты графена имеют одинаковую длину, $\Delta E = 0.083$ eV). После преодоления этого барьера дальнейшее сползание верхнего слоя будет сопровождаться выделением энергии. Отметим, что данное значение величины барьера приходится на полосу наноленты ширины $\Delta y = 3r_{CC}/2$. Поэтому чем шире двухслойная нанолента, тем больше величина энергетического барьера ее расслоения.

Для описания сценария расслоения многослойной наноленты рассмотрим трехслойную наноленту графена, расположенную на плоской поверхности кристалла h-BN — см. рис. 4, *a*. Для нахождения ее основного состояния нужно численно решить задачу на минимум (10) с $K_1 = 3$, $N_{bn} = 300$, $K_2 = 3$, $N_1 = N_2 = N_3 = N$. Для получения стационарного состояния чешуйки со сдвинутыми слоями нужно нижнюю цепочку сдвинуть вправо и при решении задачи (10) зафиксировать x координаты правого конца нижней цепи и левого конца второй цепи. Тогда, последовательно сдвигая нижнюю цепь и решая задачу (10), мы получим зависимость энергии системы E от величины перекрытия первых двух слоев чешуйки, которое удобно характеризовать расстоянием между проекциями на ось x правых концов первых двух слоев чешуйки $d = x_{K_1+1,N} - x_{K_1+2,N}$.

Характерный вид зависимостей $E(d)$ представлен на рис. 5. В основном состоянии, когда все цепочки расположены строго друг над другом, смещение нижней цепи $d = -0.1$ Å — см. рис. 4, *a*. Смещение вправо нижней цепи сначала приводит к росту энергии, которая достигает максимального значения при $d = d_0 = 5.8$ Å (рис. 4, *b*). Дальнейшее смещение приводит уже к монотонному уменьшению энергии. При $d = d_0$ происходит образование максимально допустимого „карниза“ из двух верхних слоев. При дальнейшем смещении верхняя двухслойная цепочка изгибается и соприкасается с подложкой (рис. 4, *c*). Далее происходит сползание верхних слоев на подложку (рис. 4, *d*), энергия системы уменьшается как линейная функция d . Минимум энергии достигается при полном выходе нижнего слоя из-под верхних слоев и соприкосновении их краев — при

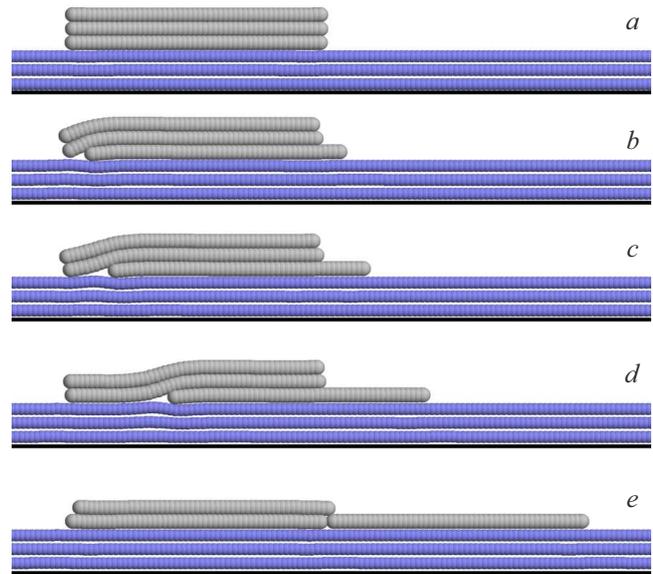


Рис. 4. Изменение формы трехслойной наноленты графена (число звеньев $N_1 = N_2 = N_3 = 50$), расположенной на многослойной подложке, образованной поверхностью кристалла h-BN, от расстояния d между проекциями на ось x правых краев первых двух слоев наноленты: (a) $d = -0.01$, (b) 0.58, (c) 1.13, (d) 2.53, (e) 6.34 nm.

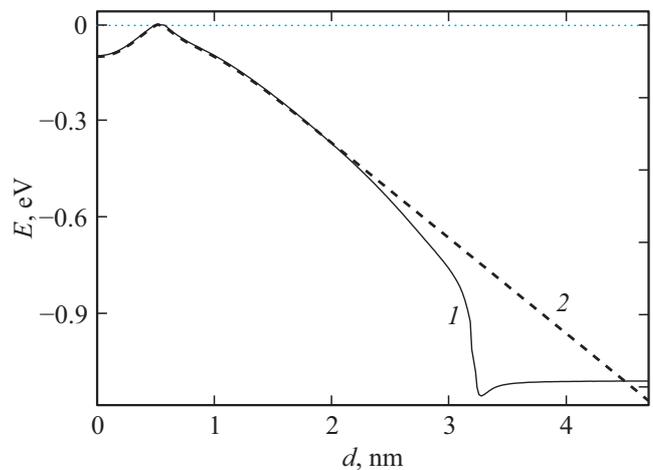


Рис. 5. Зависимость энергии трехслойной наноленты графена E , расположенной на многослойной подложке, образованной поверхностью кристалла h-BN, от расстояния d между проекциями на ось x правых краев первого и второго слоя при числе звеньев $N_1 = N_2 = N_3 = 25$ и 50 (кривые 1 и 2). Зависимости $E(d)$ нормированы так, чтобы максимальное значение энергии равнялось нулю.

образовании примыкающих друг к другу двухслойной и однослойной нанолент (рис. 4, *e*). Дальнейшее смещение нижнего слоя приводит уже к росту энергии из-за уменьшения энергии взаимодействия краев этих нанолент.

Таким образом, для расслоения трехслойной наноленты нужно преодолеть энергетический барьер

$\Delta E = 0.10$ eV, величина которого не зависит от длины наноленты. Этот же сценарий расслоения со сдвигом по подложке нижнего слоя реализуется и для нанолент с большим числом слоев. При $K_2 > 3$ полный сдвиг нижнего слоя потребует преодоления барьера $\Delta E = 0.11$ eV. Заметим, что сценарий расслоения наноленты со сползанием на подложку ее верхнего слоя требует преодоления более высокого энергетического барьера.

4. Расслоение чешуек графена на подложке кристаллического графита

Проанализируем процесс расслоения двухслойной чешуйки графена, расположенной на плоской поверхности кристаллического графита — см. рис. 6, *a*. В этом случае энергия взаимодействия слоев чешуйки совпадает с энергией взаимодействия со слоями подложки. Здесь энергетический выигрыш от расслоения чешуйки связан с возможностью увеличить энергию взаимодействия ее краев.

Будем считать, что подложка состоит из $K_1 = 5$ G цепей, лежащих на твердой подложке. Потенциальная энергия системы $K = K_1 + 2$ цепей

$$E = \sum_{j=1}^K \sum_{n=1}^{N_j} [V_1(R_{n,j}) + U_1(\theta_{n,j}) + P_1(z_{n,j})] + \sum_{j=1}^{K-1} \sum_{i=j+1}^K \sum_{n=1}^{N_i} \sum_{k=1}^{N_j} W_1(r_{n,i;k,j}). \quad (11)$$

Возьмем число звеньев для первых пяти цепей, моделирующих многослойную подложку $N_1 = \dots = N_5 = 300$, а $N_6 = N_7 = N$.

Численное решение задачи на минимум потенциальной энергии показало, что смещение вправо нижней цепи двухслойной наноленты сначала приводит к росту энергии, которая достигает максимума при сдвиге $d = 1.52$ nm — см. рис. 6, *b*. При этом сдвиге левый край верхней наноленты ложится на подложку. Дальнейший сдвиг нижней наноленты не приводит к изменению энергии, до тех пор пока правый край верхней наноленты остается лежать над нижней (*c*), (*d*). Энергия начинает уменьшаться только при сползании правого конца верхней наноленты с нижней. Самое выгодное по энергии состояние получается при полном сползании конца и образовании двух примыкающих друг к другу однослойных нанолент (*e*).

Зависимость энергии двухслойной наноленты E от величины сдвига их слоев d показана на рис. 7. Расслоение наноленты требует преодоления энергетического барьера $\Delta E_0 = 0.168$ eV. Величина этого барьера не зависит от длины наноленты (она соответствует энергии изгиба однослойной наноленты при ее поднятии с подложки на край другого слоя). Ширина барьера соответствует

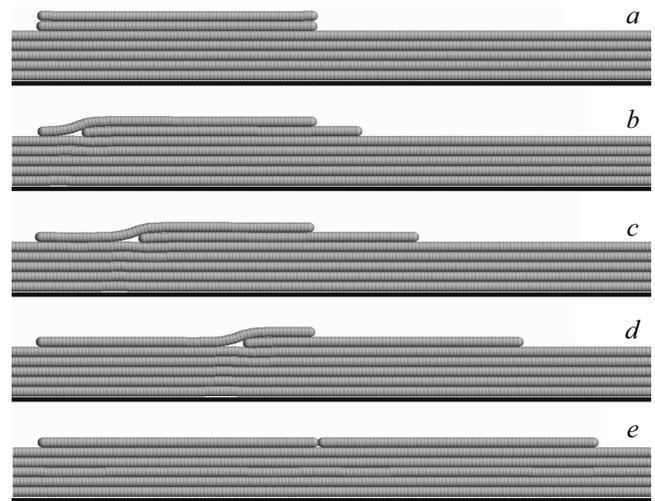


Рис. 6. Изменение формы двухслойной чешуйки графена (число звеньев $N_1 = N_2 = 75$), расположенной на многослойной подложке, образованной поверхностью кристаллического графита, от расстояния d между проекциями на ось x правых краев первых двух слоев чешуйки: (*a*) $d = -0.02$, (*b*) 1.52, (*c*) 3.52, (*d*) 7.02, (*e*) 9.43 nm.

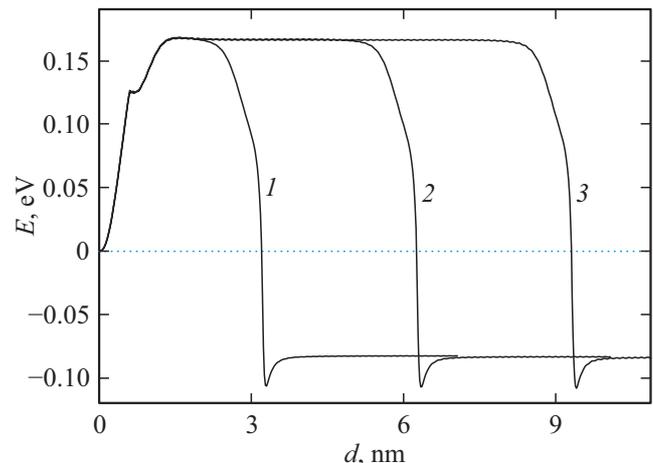


Рис. 7. Зависимость энергии двухслойной наноленты графена E , расположенной на многослойной подложке, образованной поверхностью кристалла графита, от расстояния d между проекциями на ось x правых краев первого и второго слоя при числе звеньев $N = 25, 50$ и 75 (кривые 1, 2 и 3). Зависимости $E(d)$ нормированы так, чтобы энергия двухслойной наноленты в основном состоянии равнялась нулю.

длине наноленты. Энергетический выигрыш от расслоения наноленты $\Delta E_1 = 0.11$ eV тоже не зависит от длины наноленты.

5. 3D-модель

Использование цепной 2D-модели позволяет только качественно описать механизмы расслоения многослой-

ных нанолент. Более детальное описание требует использование 3D-моделей, которые при численном моделировании требуют значительно больших вычислительных ресурсов. Поэтому мы ограничимся здесь только моделированием расслоения двухслойных нанолент графена, находящихся на неподвижной плоской подложке, которая служит моделью поверхности кристалла h-BN.

Гамильтониан двухслойной наноленты графена, каждый слой которой состоит из N атомов, находящейся на плоской подложке, имеет вид

$$H = \sum_{i=1}^2 \sum_{n=1}^N \left[\frac{1}{2} M_{n,i} (\dot{\mathbf{u}}_{n,i}, \dot{\mathbf{u}}_{n,i}) + E_{n,i} + P(z_{n,i}) \right] + \sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^N W(r_{n,1;k,2}), \quad (12)$$

где вектор $\mathbf{u}_{n,i} = (x_{n,i}, y_{n,i}, z_{n,i})$ задает координаты n -го атома углерода i -ой наноленты ($i = 1, 2$).

Первое слагаемое суммы (12) задает кинетическую энергию. Будем считать, что к краевым атомам нанолент присоединены атомы водорода, поэтому масса внутренних атомов $M_{n,i} = 12m_p$, а краевых $M_{n,i} = 13m_p$ (m_p — масса протона). Слагаемое $E_{n,i}$ задает энергию взаимодействия n -го атома i -той наноленты с соседними атомами наноленты (учитывается деформация валентных связей, валентных и торсионных углов, а также парные взаимодействия атомов — детальное описание используемого силового поля дано в работе [21]). Потенциал $P(z)$ описывает энергию взаимодействия атома наноленты с плоской подложкой (5) с энергией взаимодействия $e_1 = 0.0903$ eV и равновесным расстоянием $h_1 = 3.46$ Å.

Последнее слагаемое в формуле (12) описывает энергию невалентного взаимодействия атомов разных нанолент, $r_{n,1;k,2} = |\mathbf{u}_{k,2} - \mathbf{u}_{n,1}|$ — расстояние между n -ым атомом первой и k -ым атомом второй наноленты, потенциал

$$W(r) = \varepsilon_c \{ [(r_c/r)^6 - 1]^2 - 1 \}, \quad (13)$$

где $\varepsilon_c = 0.002757$ eV, $r_c = 3.807$ Å.

Возьмем вначале основное состояние двухслойной наноленты, расположенной на плоской подложке h-BN. Для этого численно решим задачу на минимум потенциальной энергии

$$E = \sum_{i=1}^2 \sum_{n=1}^N [E_{n,i} + P(z_{n,i})] + \sum_{n=1}^N \sum_{k=1}^N W(r_{n,1;k,2}) \rightarrow \min : \{ \mathbf{u}_{n,i} \}_{n=1, i=1}^{N,2}. \quad (14)$$

Затем наноленту поместим в термостат Ланжевена и получим ее термализованное состояние. Для этого чис-

ленно проинтегрируем систему уравнений Ланжевена

$$M_{n,i} \ddot{\mathbf{u}}_{n,i} = - \frac{\partial H}{\partial \mathbf{u}_{n,i}} - \Gamma M_{n,i} \dot{\mathbf{u}}_{n,i} + \Xi_{n,i}, \quad (15)$$

$$n = 1, \dots, N, \quad i = 1, 2,$$

с начальным условием, соответствующим основному состоянию двухслойной наноленты. Здесь $\Gamma = 1/t_r$ — коэффициент трения, характеризующий интенсивность обмена энергией с термостатом (время релаксации $t_r = 0.2$ ps), $\Xi_{n,i} = \{ \xi_{n,i,j} \}_{j=1}^3$ — трехмерный вектор нормально распределенных случайных сил, нормализованных условиями

$$\langle \xi_{n,i_1,j_1}(t_1) \xi_{k,i_2,j_2}(t_2) \rangle = 2M_{n,i} k_B T \delta_{nk} \delta_{i_1 i_2} \delta_{j_1 j_2} \delta(t_2 - t_1)$$

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

За время $t = 10t_r$ двухслойная нанолента приходит в термализованное состояние с температурой T . Далее отключим взаимодействие с термостатом (для этого в системе уравнений (15) нужно удалить два последних члена) и проанализируем ее дальнейшую динамику. Динамику будем анализировать по 256 траекториям, соответствующим независимым реализациям начального термализованного состояния.

При численном моделировании использовался пакет программ LAMMPS [22]. Для невалентного взаимодействия, описываемого потенциалом Леннарда-Джонса (13), использовался радиус обрезания $r_s = 20$ Å и сглаживание потенциала на участке 19–20 Å.

Возьмем для определенности двухслойную наноленту, состоящую из слоев одинакового размера, со структурой зигзаг вдоль оси x — см. рис. 1. Рассмотрим наноленту шириной $L_y = 1.1$ nm и длиной $L_x = 5.9, 12.0, 24.3$ nm (число атомов в одном слое наноленты $N = 294, 594, 1194$). Моделирование сдвига верхнего слоя наноленты вдоль оси x показало, что верхний слой образует наибольший карниз при его сдвиге на 5–6 Å, дальнейший сдвиг приводит уже к перегибу верхнего слоя и примыканию его к подложке. Для начала расслоения наноленты необходимо преодолеть энергетический барьер высоты $\Delta E = 0.081$ eV на ширину $\Delta y = 3r_{CC}/2$. Данное значение хорошо согласуется с результатом $\Delta E = 0.083$ eV, полученным при использовании цепной 2D-модели.

Расслоение наноленты требует термически активированного преодоления достаточно высокого барьера. Поэтому за возможное время численного моделирования на современных суперкомпьютерах удастся промоделировать расслоение только при высоких температурах $T \geq 900$ K.

Моделирование показало, что возможны два сценария расслоения. Первый сценарий состоит в продольном (вдоль длинной стороны) смещении слоев — см. рис. 8, а. Данный механизм расслоения хорошо описывается 2D-моделью. Второй сценарий — сползание верхнего слоя со взаимным поворотом слоев.

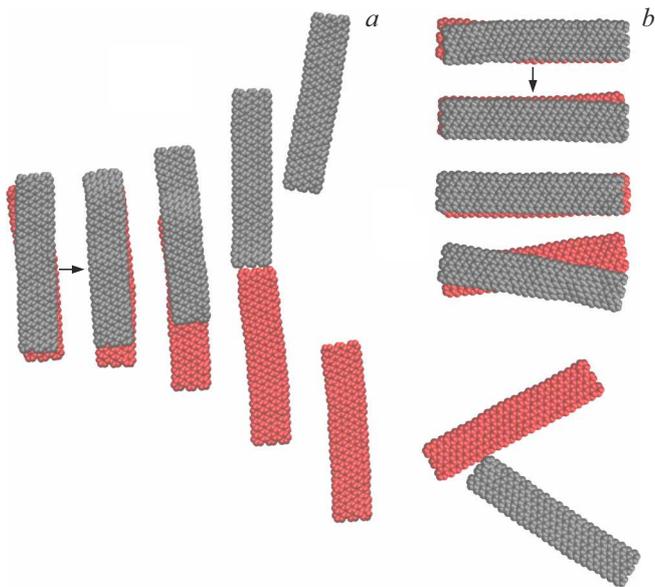


Рис. 8. Продольное (а) и поперечное (b) расслоение двухслойной наноленты размера $L_x \times L_y = 5.9 \times 1.1 \text{ nm}^2$. Красным цветом обозначен нижний слой наноленты, серым — верхний. Представленные на рисунке кадры взяты из численного эксперимента при $T = 900 \text{ K}$ с интервалом в 5 ps (стрелочки указывают направление хода кадров).

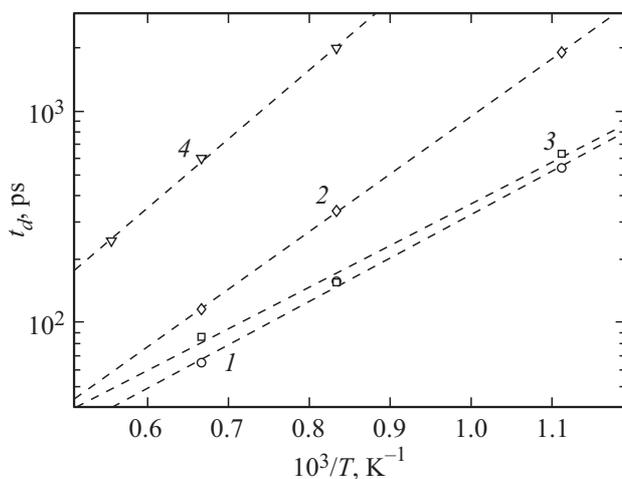


Рис. 9. Зависимость времени расслоения t_d от обратной температуры T^{-1} для двухслойной наноленты графена размера 5.9×1.1 , $24.3 \times 1.1 \text{ nm}^2$, 12.0×1.1 и $7.1 \times 2.0 \text{ nm}^2$ (кривые 1, 2, 3 и 4). Пунктирные линии дают зависимости $t_d = c_2 \exp(c_1 T^{-1})$. Для кривых 1, 2, 3 и 4: $c_1 = 4734$, 6280 , 4539 и 7522 K , $c_2 = 2.87$, 1.78 , 3.92 и 3.83 ps , соответственно.

После начального поворота сползание происходит через длинный край нижнего слоя наноленты — см. рис. 8, b. Первый сценарий реализуется для вытянутых нанолент с соотношением сторон 3:1 и более, а второй — для двухслойных чешуек, близких к квадратной форме.

Анализ зависимости времени расслоения (времени, за которое происходит полное сползание верхнего слоя)

от значения температуры показал, что наиболее быстро расслаиваются вытянутые наноленты — см. рис. 9. Для всех нанолент время их расслоения оказывается прямо пропорционально экспоненте обратной температуры

$$t_d \approx c_2 \exp(c_1 T^{-1}), \quad (16)$$

где коэффициенты c_1 и c_2 зависят от размера и формы наноленты (от соотношения ее сторон). Полученная аппроксимация (16) позволяет сделать оценки значения времени расслоения при $T = 300 \text{ K}$. Так для наноленты размера 5.9×1.1 , 24.3×1.1 , 12.0×1.1 и $7.1 \times 2.0 \text{ nm}^2$ время их расслоения составляет $t_d \approx 0.2$, 22 , $0.15 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ и 0.3 s , соответственно.

Экспоненциальный тип зависимости времени расслоения от обратной температуры (16) объясняется необходимостью при начальном разделении слоев преодолеть энергетический барьер, величина которого пропорциональна ширине края, по которому идет расслоение. Отметим, что при высоких температурах дискретность нанолент практически не оказывает влияния на их динамику. Эффекты, обусловленные их дискретной структурой, приводящие к появлению трения покоя [23], будут проявляться только при низких температурах $T < 100 \text{ K}$. Для длинных нанолент расслоение будет происходить по первому сценарию через поперечный (узкий) ее край — см. рис. 8, a. Чем уже нанолента, тем быстрее будет происходить ее расслоение. Для наночешуек графена, близких к квадратной форме, будет реализовываться второй сценарий расслоения. Здесь энергетически более выгодно сначала повернуть слои друг относительно друга так, чтобы у верхнего слоя образовались свисающие углы, напрямую взаимодействующие с подложкой, и затем верхнему слою сползти в направлении этих углов — см. рис. 8, b. Расслоение нанолент можно ускорить за счет механического воздействия на подложку.

6. Заключение

Проведенное моделирование показывает, что на плоской поверхности многослойного кристалла, например, на поверхности h-BN, многослойные наноленты графена могут за счет термической активации самопроизвольно расслаиваться, превращая изначально загрязненную ими шероховатую поверхность в идеально гладкую. Расслоение многослойной наноленты требует преодоления энергетического барьера, связанного с начальным сдвигом ее верхних слоев. После преодоления барьера расслоение уже идет с выделением энергии. Оценена величина этого барьера. Следствием наличия барьера является прямо пропорциональная зависимость времени расслоения наноленты от экспоненты обратной температуры. Расслоение двухслойных нанолент может происходить по двум сценариям. В первом сценарии верхний слой будет сползать с нижнего вдоль края наноленты, во втором — сползание сопровождается поворотом слоев относительно друг друга. Моделирование показывает,

что для длинных нанолент их расслоение происходит по первому сценарию, а для коротких, близких к квадратной форме — по второму.

Финансирование работы

Научно-исследовательская работа выполнена за счет субсидии, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания № FFZE-2022-0009, и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта 20-33-90165. 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.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [3] E. Koren, I. Leven, E. Lörtscher, A. Knoll, O. Hod, U. Duerig. *Nature Nanotech.* **11**, 752 (2016).
- [4] J.C. Meyer, A.K. Geim, M. Katsnelson, K. Novoselov, T. Booth, S. Roth. *Nature* **446**, 60 (2007).
- [5] C. Lee, X. Wei, J.W. Kysar, J. Hone. *Science* **321**, 385 (2008).
- [6] A. Falin, Q. Cai, E.J.G. Santos, D. Scullion, D. Qian, R. Zhang, Z. Yang, S. Huang, K. Watanabe, T. Taniguchi, M.R. Barnett, Y. Chen, R.S. Ruoff, L.H. Li. *Nature Commun.* **8**, 15815 (2017).
- [7] E. Han, J. Yu, E. Annevelink, J. Son, D.A. Kang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Ertekin, P.Y. Huang, A.M. van der Zande. *Nature Mater.* **19**, 305 (2020).
- [8] I. Leven, D. Krepel, O. Shemesh, O. Hod. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 115 (2013).
- [9] A. Geim, I. Grigorieva. *Nature* **499**, 419 (2013).
- [10] K.S. Novoselov, A. Mishchenko, A. Carvalho, A. H. Castro Neto. *Science* **353**, 6298, 461 (2016).
- [11] C.R. Woods, L. Britnell, A. Eckmann, R.S. Ma, J.C. Lu, H.M. Guo, X. Lin, G.L. Yu, Y. Cao, R.V. Gorbachev, A.V. Kretinin, J. Park, L.A. Ponomarenko, M.I. Katsnelson, Y.N. Gornostyrev, K. Watanabe, T. Taniguchi, C. Casiraghi, H.J. Gao, A.K. Geim, K.S. Novoselov. *Nature Phys.* **10**, 451 (2014).
- [12] G.J. Slotman, M.M. van Wijk, P.L. Zhao, A. Fasolino, M.I. Katsnelson, S. Yuan. *Phys. Rev. Lett.* **115**, 186801 (2015).
- [13] D. Mandelli, I. Leven, O. Hod, M. Urbakh. *Sci. Rep.* **7**, 1, 10851 (2017).
- [14] H.A. Loh, C. Marchi, L. Magagnin, K.A. Sierros. *ACS Omega* **6**, 30607 (2021).
- [15] A.K. Geim. *Nano Lett.* **21**, 6356 (2021).
- [16] A.V. Savin, E.A. Korznikova, S.V. Dmitriev. *Phys. Rev. B* **92**, 035412 (2015).
- [17] A.B. Савин, Е.А. Корзникова, С.В. Дмитриев. *ФТТ* **57**, 11, 2278 (2015).
- [18] A.V. Savin, E.A. Korznikova, S.V. Dmitriev. *Phys. Rev. B* **99**, 235411 (2019).
- [19] А.В. Савин. *ЖЭТФ* **160**, 6(12), 885 (2021).
- [20] A.V. Savin, E.A. Korznikova, S.V. Dmitriev. *Phys. Rev. B* **99**, 235411 (2019).
- [21] A.V. Savin, Yu.S. Kivshar, B. Hu. *Phys. Rev. B* **82**, 195422 (2010).
- [22] S. Plimpton. *J. Comput. Phys.* **117**, 1 (1995).
- [23] W. Ouyang, D. Mandelli, M. Urbakh, O. Hod. *Nano Lett.* **18**, 9, 6009 (2018).

Редактор Ю.Э. Кутаев