

纳米微结构表面与石墨烯薄膜的界面黏附特性研究

白清顺 沈荣琦 何欣 刘顺 张飞虎 郭永博

Interface adhesion property between graphene film and surface of nanometric microstructure

Bai Qing-Shun Shen Rong-Qi He Xin Liu Shun Zhang Fei-Hu Guo Yong-Bo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 030201 (2018) DOI: 10.7498/aps.20172153

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.20172153>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2018/V67/I3>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[DNA超分子水凝胶的粗粒化建模与模拟](#)

Modelling and simulation of DNA hydrogel with a coarse-grained model

物理学报.2017, 66(15): 150201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.150201>

[超高应变率载荷下铜材料层裂特性研究](#)

Spall behavior of copper under ultra-high strain rate loading

物理学报.2017, 66(4): 040202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.040202>

[单层二硫化钼纳米带弛豫性能的分子动力学研究](#)

Molecular dynamics study on relaxation properties of monolayer MoS₂ nanoribbons

物理学报.2016, 65(16): 160201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.160201>

[碳纳米管中水孤立子扩散现象的模拟研究](#)

Simulation studies on the diffusion of water solitons in carbon nanotube

物理学报.2016, 65(14): 140202 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.140202>

[碳纳米管阵列水渗透性质的研究](#)

Water permeability in carbon nanotube arrays

物理学报.2015, 64(23): 230201 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.230201>

纳米微结构表面与石墨烯薄膜的 界面黏附特性研究*

白清顺[†] 沈荣琦[‡] 何欣 刘顺 张飞虎 郭永博

(哈尔滨工业大学机电工程学院, 哈尔滨 150001)

(2017年9月29日收到; 2017年11月2日收到修改稿)

石墨烯性能的发挥受石墨烯表面形貌的影响, 而石墨烯表面形貌则与基底密切相关. 石墨烯在纳米微结构表面的吸附与剥离可以为石墨烯的功能化制备和转移提供理论基础. 分子动力学模拟能提供石墨烯在纳米微结构表面的吸附构型和剥离特性等详细信息, 可以弥补实验的不足. 本文利用LAMMPS分子动力学模拟软件, 从吸附能角度研究了石墨烯在矩形微结构表面的黏附特性, 并进一步探讨了石墨烯从矩形微结构表面剥离的行为. 研究表明: 石墨烯的吸附构型在矩形微结构表面的转变是连续的, 但由部分贴合状态向完全贴合状态的转变是一个反复的过程, 当石墨烯完全贴合微结构表面时吸附能最大; 从微结构表面剥离石墨烯时, 剥离力会出现周期性的波动. 剥离过程表现为两种形式: 完全贴合时, 石墨烯是直接滑过槽底; 而当悬浮构型或部分贴合构型时, 石墨烯是直接从微结构表面分离. 本文给出了平均剥离力随微结构尺寸参数变化的理论公式, 该公式与模拟结果拟合较好. 此外, 随着剥离角度的变大, 平均剥离力先变大后变小, 从平整基底表面剥离具有Stone-Wales缺陷结构的石墨烯会使剥离力变大. 研究结果可为探究石墨烯在纳米微结构表面的剥离行为、揭示其黏附机理提供理论参考.

关键词: 石墨烯, 纳米微结构, 黏附, 分子动力学模拟

PACS: 02.70.Ns, 61.48.Gh, 68.35.Np, 68.65.Pq

DOI: 10.7498/aps.67.20172153

1 引言

一般情况下制备石墨烯的方法是直接在铜基底上化学气相沉积石墨烯, 在后续操作中需要将石墨烯转移到其他基底上进行应用. 因此, 石墨烯的黏附与界面分离就显得十分重要^[1-4]. 石墨烯的表面形貌受基底结构和特性的影响, 最近的研究表明: 石墨烯可以部分顺应有微结构的基底表面. Gao和Huang^[5]从理论上指出石墨烯的形貌受石墨烯与基底的范德瓦耳斯相互作用的影响, 而基底的表面形貌则影响了石墨烯在其表面的黏附特性. 韩同伟和贺鹏飞^[6]采用分子动力学模拟研究了石墨烯的弛豫特性, 并指出石墨烯并非完美

的平整表面, 而是在边缘出现波纹褶皱, 并且边缘的波动程度比中间要大. 王卫东等^[7,8]则研究了石墨烯在铜和二氧化硅表面的弛豫特性, 得出: 长宽比越大的石墨烯, 在弛豫过程中, 其波动程度越大. Tang等^[9]研究了石墨烯在具有分散凸台基底表面的吸附, 并指出石墨烯在微结构表面吸附所呈现的三种构型. 此外, 许多学者研究了石墨烯的剥离行为, 在研究中发现剥离过程和平均剥离力取决于初始的吸附界面形貌, 而吸附界面形貌则受石墨烯的长度和基底表面形貌的影响^[10]. 为了进一步研究石墨烯在基底表面的黏附, 有学者建立理论模型指出石墨烯的黏附特性与阶梯状基底的阶梯高度、宽度和黏附角度有关^[11]. 实验研究也得到了同样的结果, 黏附形貌分为完全贴合、部分贴合以及

* 国家自然科学基金重点项目(批准号: 51535003)和国家自然科学基金(批准号: 51575138, 51775146, 51405111)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: qshbai@hit.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: srqlanzhou@126.com

完全悬浮^[12]. 实际上, 真实的基底形貌是粗糙并且高低不平的. 实验研究石墨烯薄膜在不平整表面或者阶梯表面的形貌有很多, 例如 Cu^[13], Ni^[14,15], SiC^[16,17] 和 SiO₂^[18]. 许多学者也致力于通过改变基底的结构参数从而使石墨烯能够在三种黏附形貌之间进行转换, 但实验研究也存在局限性, 如无法控制石墨烯与基底的初始角度、实验过程许多因素都不可预料. 因此, 需要开展石墨烯与基底黏附特性的理论研究工作, 从而揭示石墨烯的黏附机理.

2 理论计算方法

具有阶梯微结构表面的金属铝模型将作为石墨烯薄膜黏附接触的基底. 通过改变阶梯槽的深度 h 和跨度 l_1 来形成不同尺寸参数的微结构表面, 并探讨槽深和跨度对吸附能的影响规律. 其中槽深 h 设置尺寸参数分别为 2, 4, 5, 6, 7, 9, 11, 14 Å. 跨度 l_1 分别为 20, 22, 24, 28, 31, 33 和 41 Å, 结构示意图见图 1. 图中高度 H 固定为 12 Å, 宽度 l_2 固定为 10 Å. 基底长宽为 310 Å × 310 Å, 石墨烯长宽为 270 Å × 230.065 Å. 阶梯微结构的三维视图见图 2. 初始时, 石墨烯置于阶梯微结构上方 5 Å 处. $x \times y$ 方向定为周期性边界条件, z 方向定为自由边界条件. 本工作中采用嵌入原子势函数描述石墨烯内部碳原子之间的相互作用, Lennard-Jones (L-J) 项截断半径为 2 Å^[19]. 采用 EAM 势函数描述铝 (100) 原子之间的相互作用. 并采用 L-J 势描述石墨烯与铝之间的相互作用, 本文中采用 $\epsilon = 9.97$ meV 和 $\sigma = 4.18$ Å^[20], 截断半径为 8 Å. 铝基底在 $x \times y$ 方向的超胞大小为 77 × 77, 所有的模拟都在 NVT 系综下进行计算, 采用 Nose-Hoover 方法将石墨烯温度控制在 10 K, 本工作中温度阻尼系数设定为时间步长的 100 倍, 石墨烯温度保持在设定值附近, 误差不超过目标温度的 10%. 模拟步长设为 1 fs, 模拟时间至少 30 ps, 直到体系势能变化幅度在 5% 以内并最小, 本工作模拟时间为 50 ps.

石墨烯从基底的剥离行为采用等温拉伸分子动力学模拟方法进行研究, 并选取石墨烯在基底表面吸附达到稳定的构型为起始点, 温度控制在 10 K, 时间步长取 1 fs. 图 3 所示为石墨烯剥离的仿真模型. 如图 3 所示, 石墨烯右边缘的所有原子与一个弹簧相连, 弹簧的弹性系数设为 20 eV/Å. 弹

簧的另一端以一个恒定速度 $v = 0.6$ Å·ps⁻¹ 和角度 $\beta = 90^\circ$ 向上拉, 石墨烯左边缘处于自由状态. 整个模拟过程使用 Velocity-Verlet 算法更新原子速度和位置. 为了更加准确地反映出剥离特性, 仿真在每拉伸 0.6 Å 的步数内对弹簧所测的剥离力和剥离距离进行统计平均. 根据胡克定律, 理想弹簧所测到的力满足 $F = k(X_2 - X_1)$.

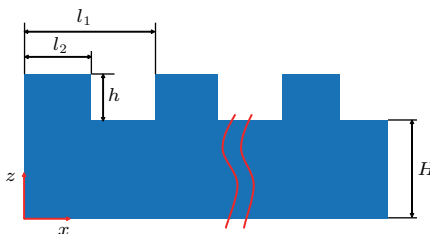


图 1 阶梯结构尺寸参数示意图

Fig. 1. The diagram of the dimensions of the stepped substrate.

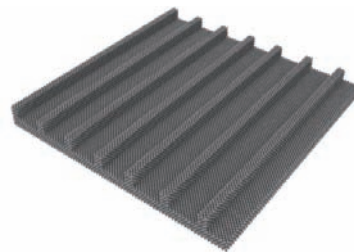


图 2 微结构基底三维视图

Fig. 2. The three-dimensional diagram of microstructure substrate.

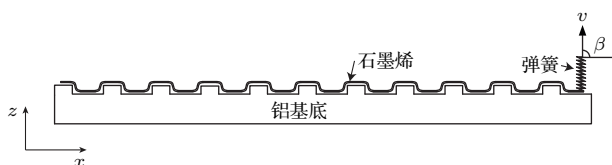


图 3 剥离过程仿真模型示意图

Fig. 3. The diagram of peeling process simulation model.

3 结果与讨论

3.1 槽深对石墨烯吸附构型的影响

本文研究了六种不同深度的矩形微结构槽, 如图 4 所示, 跨度 $l_1 = 20$ Å. 从吸附能的角度, 分析六种槽深对石墨烯在铝表面的吸附影响. 从图 4 可以看出只有在槽深 h 为 2 Å 时, 石墨烯才能完全贴合基底表面, 此时吸附能最大, 如表 1 所列, 这与实验观察到的结果相一致^[12]. 当槽深为 4 Å 时, 石墨

烯完全悬浮于微结构表面,与槽底没有任何接触.该跨度($l_1 = 20 \text{ \AA}$)条件下,石墨烯吸附构型只有两种,由悬浮构型直接过渡到完全贴合构型.

根据弹性理论,当薄膜的厚度逐渐变小并接近于零时,该薄膜的抗弯刚度就会消失,而理论模拟显示石墨烯具有一定的抗弯刚度,原因是石墨烯内部碳原子之间的相互作用.从吸附能来看,当体系平衡时,虽然槽深不一致,但石墨烯的吸附构型却一致,即石墨烯悬浮于微结构表面.此时石墨烯与基底的吸附能较小,并且彼此之间的差异很小,因为此时石墨烯不与矩形微结构槽底接触,尽管槽深不一致,但石墨烯与矩形微结构基底的接触面积都是相同的.

当槽深越大,铝原子对碳原子的吸引作用越小,而对于较小的槽深,虽然铝原子对碳原子的吸引作用有所增强,但还是无法克服石墨烯自身的抗弯刚度,结果还是石墨烯悬浮于微结构表面.从能量守恒的观点来看,最终的吸附构型是石墨烯弯曲能、拉伸导致的应变能和界面吸附能之间的竞争,如果吸附能大于石墨烯自身的弯曲能和应变能,则石墨烯就会完全贴合基底表面,反之就会出现部分贴合和完全悬浮的状态.

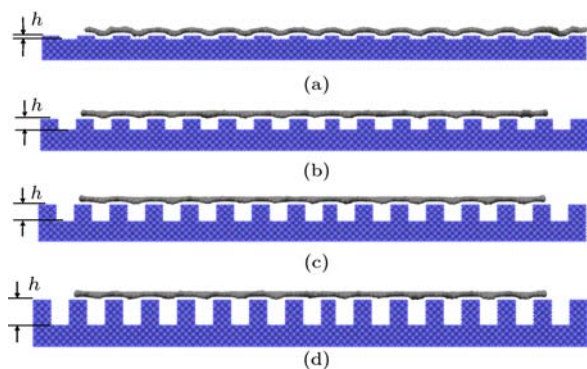


图4 石墨烯在不同槽深微结构表面的吸附构型 (a) 槽深 $h = 2 \text{ \AA}$; (b) 槽深 $h = 5 \text{ \AA}$; (c) 槽深 $h = 9 \text{ \AA}$; (d) 槽深 $h = 14 \text{ \AA}$

Fig. 4. The adsorption configurations of graphene on the surface of microstructures with different groove depths: (a) $h = 2 \text{ \AA}$; (b) $h = 5 \text{ \AA}$; (c) $h = 9 \text{ \AA}$; (d) $h = 14 \text{ \AA}$.

表1 石墨烯在不同槽深表面的吸附能

Table 1. The adsorption energy of graphene in different groove depths.

槽深 $h/\text{\AA}$	吸附能 $E_a/\text{eV}\cdot\text{\AA}^{-2}$	槽深 $h/\text{\AA}$	吸附能 $E_a/\text{eV}\cdot\text{\AA}^{-2}$
2	743.85	4	359.66
5	351.66	9	355.89
11	348.98	14	350.33

3.2 跨度对石墨烯吸附构型的影响

在给定槽深的基础上改变跨度,跨度分别设置为20, 22, 24, 28, 31, 33和41 \AA ,槽深仍然是前述六个数值.如图5所示,由模拟结果可以看出,当槽深不变时,持续增大微结构的跨度,石墨烯的吸附构型就由悬浮向部分贴合转变,最终变为完全贴合.因为槽深不变,持续增大的跨度导致石墨烯完全贴合基底表面所需的弯曲能逐渐减少,但该规律并不是适用所有情况,当槽深为5 \AA 时,随着跨度的增大,可以观察到石墨烯的吸附构型由部分贴合到完全贴合再到部分贴合,最终转变为完全贴合的状态.出现这种现象的原因是吸附开始时,石墨烯中间部位先与基底接触,但并没有完全贴合微结构表面,接着左右边缘在与基底的范德瓦耳斯作用下正好贴合宽度 l_2 ,如图6所示.而矩形槽底对石墨烯的吸附作用很难克服二者之间的界面摩擦,所以

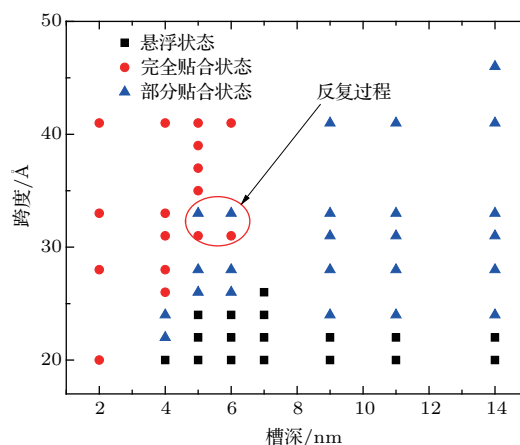


图5 石墨烯吸附构型相图

Fig. 5. The phase diagram of graphene adsorption configuration.

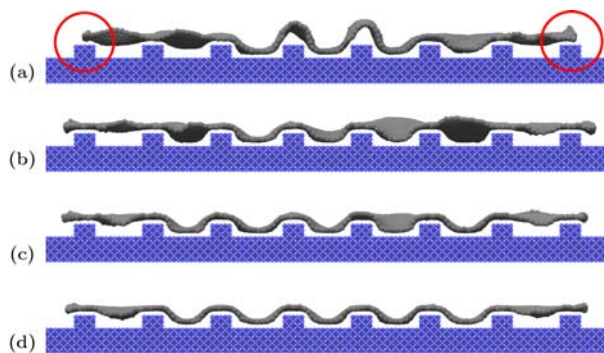


图6 宽度 l_2 对石墨烯边缘的吸附作用 (a) 10 ps; (b) 20 ps; (c) 30 ps; (d) 50 ps

Fig. 6. Effect of l_2 on the adsorption configuration of graphene: (a) 10 ps; (b) 20 ps; (c) 30 ps; (d) 50 ps.

导致部分贴合基底的吸附构型. 对于其他情况, 只有一个边缘贴合宽度 l_2 时, 由于跨度 l_1 变大, 就很容易克服摩擦作用, 形成完全贴合基底的构型. 因此当石墨烯的左右边缘同时吸附在宽度 l_2 时, 会出现尽管跨度 l_1 很大, 但仍然无法完全贴合矩形微结构表面.

槽深越大, 石墨烯越不容易由部分贴合的状态向完全贴合的状态转变. 此外, 当槽深大于 2 \AA 时, 石墨烯的吸附构型便出现悬浮状态; 当跨度超过 28 \AA , 石墨烯的吸附构型便转变为部分贴合状态. 当槽深继续增大时, 石墨烯完全贴合基底所需的跨度也就越大. 相比槽深, 我们认为跨度对石墨烯吸附构型的影响更大. 因为模拟结果显示槽深固定, 增大跨度, 石墨烯出现悬浮吸附构型的次数很少. 例如槽深为 14 \AA 时, 石墨烯悬浮构型只在跨度为 20 和 22 \AA 时出现, 跨度变为 24 \AA 时, 吸附构型便转变为部分贴合状态. 即使槽深为 7 \AA , 跨度为 28 \AA 时, 吸附构型也转变为部分贴合状态, 如果槽深的影响较大, 则石墨烯还应该保持悬浮状态不变. 仿真结果表明跨度对石墨烯吸附构型的影响比

槽深要大.

为了进一步探讨石墨烯吸附构型转变的条件, 利用跨度 (l_1)/槽深 (h) 的数值 λ 作为微结构的特征参数, 当槽深 $h = 4 \text{ \AA}$ 时, 跨度 $l_1 = 20 \text{ \AA}$, 此时石墨烯处于悬浮状态, 特征参数 $\lambda = 5$, 此时的特征参数是最大数值, 即只要石墨烯的吸附构型是悬浮状态, 那么微结构表面的特征参数 λ 就不会超过 5 , 如图 5 所示.

表 2 列出了石墨烯处于不同吸附构型时的吸附能. 从吸附能来看, 处于部分贴合状态的石墨烯, 其吸附能介于悬浮状态和完全贴合状态之间, 悬浮状态的吸附能最小, 完全贴合状态的吸附能最大. 研究发现悬浮构型向部分贴合构型转变的吸附能大约在 $360 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$. 吸附能的大小与平衡态吸附构型有关, 且主要取决于吸附区域. 当吸附构型稳定时, 吸附能的大小也趋于一个稳定值, 并且随着 λ 的增大, 吸附能的大小也逐渐增大, 跨度足够大时, 此时的吸附能与石墨烯在平整表面的吸附能大小接近.

表 2 基底尺寸参数与吸附能

Table 2. Size parameters of substrate and adsorption energy.

$l_1/\text{\AA}$	$h/\text{\AA}$	$E_a/\text{eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$	吸附构型	$l_1/\text{\AA}$	$h/\text{\AA}$	$E_a/\text{eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$	吸附构型
20	7	358.78	悬浮	24	4	510.02	部分贴合
22	7	337.06	悬浮	26	5	364.61	部分贴合
24	4	339.95	悬浮	31	6	641.79	完全贴合
22	14	339.47	悬浮	20	2	751.4	完全贴合
22	4	370.12	部分贴合	28	2	1095.86	完全贴合

3.3 石墨烯纳米微结构表面剥离过程的分析

将薄板从黏附基底上剥离可以看作是线性弹性连续体模型, 已有学者研究过这种现象 [21]. 从平整表面剥离, 考虑剥离过程中的能量变化和能量守恒定律, 给石墨烯一个虚拟的剥离距离 Δc . 此过程中需要考虑三个能量: 一是吸附能量变化 $-b\Delta\gamma\Delta c$; 二是势能变化 $F(1 - \cos\theta)\Delta c$; 三是弹性势能变化 $F^2\Delta c/(2bt_f Y_B)$. 不考虑动能和其他能量的变化, 将上述三个能量进行合并, 就可以得到关于最大剥离力的表达式 [21]

$$\begin{aligned}
 & -b\Delta\gamma\Delta c + F(1 - \cos\theta)\Delta c \\
 & + F^2\Delta c/(2bt_f Y_B) = 0,
 \end{aligned} \tag{1}$$

其中 b 表示石墨烯薄膜宽度 (nm), θ 表示剥离角度 ($^\circ$), t_f 表示石墨烯薄膜厚度 (nm), Y_B 表示石墨烯杨氏模量 (TPa). (1) 式中由于杨氏模量 Y_B 远远大于 F , 所以 (1) 式左边第三项可以忽略, 将模拟过程中得到的最大剥离力 $F_{\max} = 1.91 \text{ nN}$ 代入 (1) 式中可得表面能 $\Delta\gamma = 0.5457 \text{ nN/nm}$.

图 7 所示为石墨烯剥离过程. 本文比较了悬浮吸附构型 ($\lambda = 3.33$)、部分贴合 ($\lambda = 4.67$)、完全贴合 ($\lambda = 6.83$) 三种吸附构型石墨烯的剥离距离和剥离力变化曲线. 从图 8 (a) 可以看出从平整表面剥离石墨烯时, 石墨烯的运动以分离为主. 由于突然的速度标定引起的体系动能波动幅度变大, 所形成的不稳定状态导致初始剥离力很大, 之后剥离过程进入一个稳定的状态, 剥离力趋向于一个常数. 对

带有纳米微结构的表面, 剥离力变化则非常剧烈, 这与 Chen 等^[10] 观察到的现象一致. 产生剧烈变化的原因是石墨烯与基底没有贴合的区域, 剥离力便减小, 而贴合的区域, 剥离力就立即增大, 从贴合区域过渡到悬浮区域时, 剥离力可能出现为零的情况. 图 8 (b) 中剥离力的变化具有周期性, 当 λ 变大时, 两个峰值之间的距离就变大. 剥离悬浮吸附构型的石墨烯与从平整表面剥离石墨烯相似.

当石墨烯完全贴合基底时, 剥离力变化更加剧烈, 平均剥离力也是最大的. 从图 8 (c) 来看, 初始剥离阶段的剥离力没有很大波动的原因是刚开始剥离时, 石墨烯贴合基底表面, 相当于从平坦表面剥离, 所以剥离力变化较平缓. 之后由于表面不平导致剥离力变化峰值较多, 剥离力变化也呈现周期性规律. 此时石墨烯的运动由滑移和分离组成, 石墨烯直接滑过矩形槽. 理论分析石墨烯部分贴合基底较困难, 但对于完全贴合基底的情况则相对容易一些. 图 8 (d) 是石墨烯薄膜在阶梯微结构表面黏附的几何关系图, 图中区域 I 和 III 表示基底平整部分, 区域 II 表示基底阶梯部分. 根据能量守恒定律, 可得到^[10]

$$E_e = A\Delta\gamma - U_{el}, \quad (2)$$

式中 $\Delta\gamma$ 表示表面能 (nN/nm), A 表示石墨烯与微结构基底的实际接触面积, U_{el} 表示石墨烯弹性应变能. 平均剥离力定义为^[10]

$$F_{av} = \frac{E_e}{L_e}, \quad (3)$$

式中 L_e 表示有效的剥离距离. 在不同的区域石墨烯弯曲能 U_{el} 计算公式为^[11]

$$U_e^\phi (\phi = \text{I, III}) = \frac{Y(t_f)t_f\varepsilon_f^2}{1-\nu}, \quad (4)$$

$$U_e^\text{II} = \frac{Y(t_f)L_y t_f^2 \theta_1}{12} \ln \frac{R_0 + t_f}{R_0}, \quad (5)$$

式中 ε_f 表示石墨烯薄膜的总应变且 $\varepsilon_f = \frac{1}{t_f} [\varepsilon_0 h_0 + \varepsilon_{//,(hkl)}(t_f - h_0)]$ ^[11], 其中 ε_0 表示石墨烯表面原子

层的应变, $\varepsilon_{//,(hkl)}$ 是指 (hkl) 方向的界面层应变; L_y 是铝基底在 y 方向上的长度 (nm); $Y(t_f)$ 表示随厚度变化的石墨烯杨氏模量 (TPa). 有效接触面积 $A = b \times L_{\text{terrace}}^{\text{up}} + b \times L_{\text{terrace}}^{\text{down}}$, 本文中 $L_{\text{terrace}}^{\text{up}}$ 等于宽度 l_2 . 因此平均剥离力根据上述公式推得:

$$F_{av} = \frac{1}{L_e} \left[\Delta\gamma (b \times L_{\text{terrace}}^{\text{up}} + b \times L_{\text{terrace}}^{\text{down}}) - \frac{Y(t_f)L_y t_f^2 \theta_1}{6} \ln \frac{R_0 + t_f}{R_0} - \frac{2Y(t_f)t_f\varepsilon_f^2}{1-\nu} \right]. \quad (6)$$

取 $h = 0.5$ nm, 则 $R = 23.3$ nm, 根据公式 $h/2 = R(1 - \cos \theta_1)$ ^[22], 求得 $\theta_1 = 8.4^\circ$, $\Delta\gamma$ 的数值可以通过模拟石墨烯在平整表面的剥离获得. 表 3 列出了平均剥离力计算所需要的相关参数. 将其代入 (6) 式可得到如图 9 所示的曲线, 图中红色曲线表示平均剥离力理论计算的结果, 蓝色点表示由分子动力学模拟得到的平均剥离力数据. 该曲线只表示 $h = 0.5$ nm 时的平均剥离力变化情况, 可以看出曲线的后半段匹配较好, 理论数值与模拟数值相差不大, 当跨度 l_1 为 3.3 nm 时, 石墨烯在阶梯微结构表面的吸附构型为完全贴合, 模拟结果与理论计算基本一致.

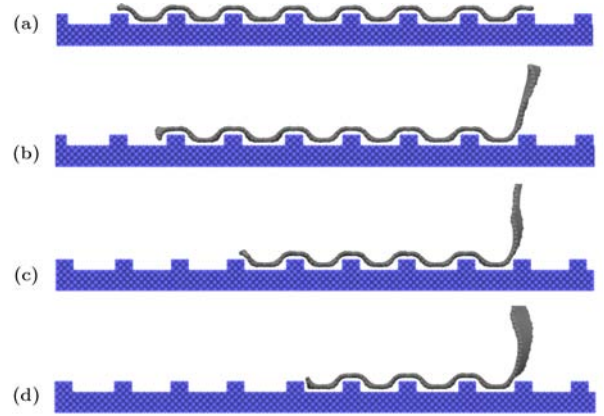


图 7 石墨烯从微结构表面 ($\lambda = 6.83$, $\beta = \pi/2$) 剥离的侧面图 (a) 42 ps; (b) 71 ps; (c) 99 ps; (d) 121 ps

Fig. 7. The side view of graphene peeling from microstructure surface ($\lambda = 6.83$, $\beta = \pi/2$): (a) 42 ps; (b) 71 ps; (c) 99 ps; (d) 121 ps.

表 3 平均剥离力计算所需要的相关参数 (r_0 , h_0 , a , E , ν , Y_B 分别表示界面平衡距离、键长、晶格常数、单位面积的结合能、泊松比和杨氏模量)

Table 3. The parameters for the calculation of average peeling force (r_0 , h_0 , a , E , ν and Y_B are the interface equilibrium distance, bond length, lattice constant, binding energy per unit area, Poisson's ratio and Young's modulus respectively).

	r_0/nm	h_0/nm	a/nm	E	ν	Y_B/TPa
石墨烯	0.34 ^[23]	0.142 ^[24]	0.2445 ^[25]		0.16 ^[26]	1.02 ^[23]
铝			0.404 ^[27]			

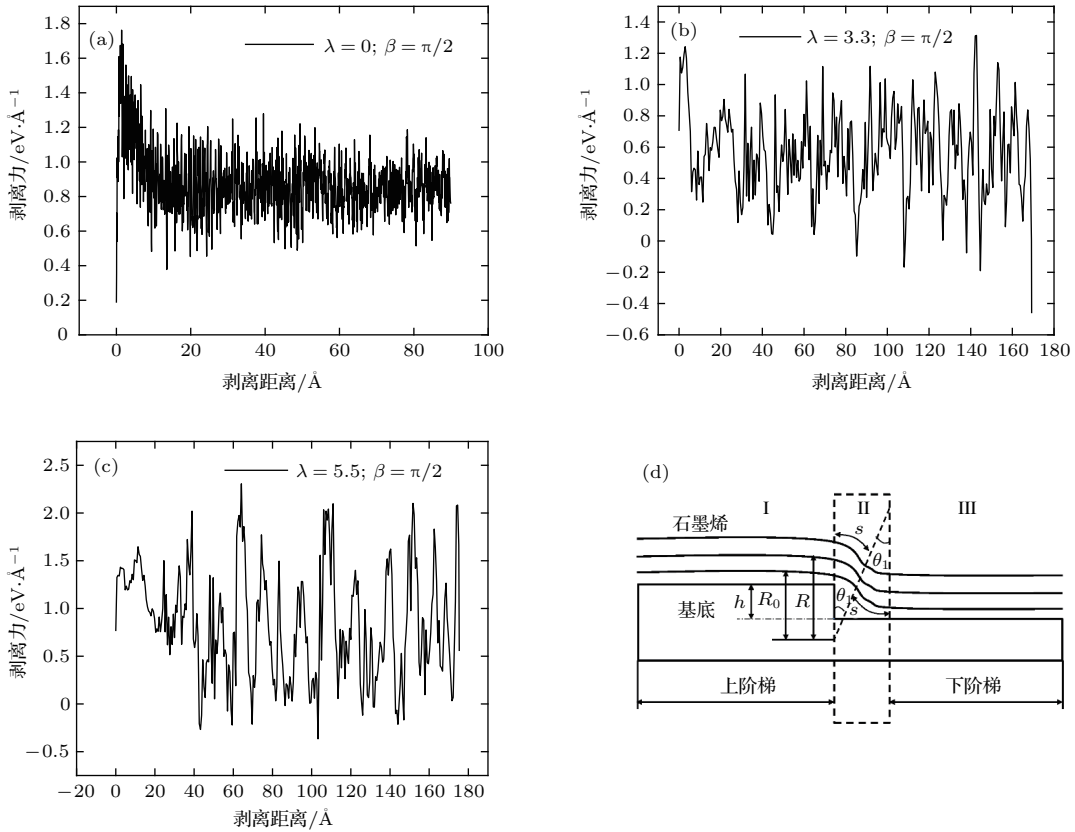


图8 剥离力随剥离距离变化曲线 (a) 平整表面剥离石墨烯; (b) 悬浮于微结构表面剥离; (c) 完全贴合基底剥离; (d) 石墨烯薄膜在阶梯微结构表面黏附的几何关系图 (图中上阶梯长度用 $L_{\text{terrace}}^{\text{up}}$ 表示, 下阶梯长度用 $L_{\text{terrace}}^{\text{down}}$ 表示, θ_1 表示由于石墨烯弯曲形成的圆心角)

Fig. 8. Variation curve of the peeling force with the separation distance: (a) Peeling off the graphene from a flat surface; (b) peeling off suspended graphene from stepped substrate; (c) peeling off graphene completely adhere to substrate; (d) the geometric relationship diagram of graphene films adhere to a stepped substrate (the upper step length is expressed by $L_{\text{terrace}}^{\text{up}}$; $L_{\text{terrace}}^{\text{down}}$ represents the lower step length; θ_1 represents the central angle formed by the bending of graphene).

上述研究结果都是基于以 90° 剥离石墨烯. 改变剥离力的方向与水平线的夹角为 30° , 60° , 120° 和 150° , 以这四个角度分别剥离石墨烯, 并比较三种吸附构型的剥离力和剥离角度的关系. 90° 剥离部分贴合状态的石墨烯并不会出现将吸附于槽底的石墨烯拉平的现象, 其剥离过程与从平整表面剥离石墨烯相似. 而以 60° 和 30° 剥离时, 吸附于槽底的石墨烯是直接滑过槽底. 整个剥离过程是石墨烯与基底的吸附能、石墨烯弯曲能和拉伸导致的应变能以及界面摩擦消耗的能量相互竞争的结果. 如图 10 所示, λ 越大, 则需要的平均剥离力也越大, 其中 $\lambda = 2.8$ 是部分贴合的吸附构型, 而 $\lambda = 3.33$ 是悬浮于微结构表面, $\lambda = 6.83$ 是石墨烯完全贴合基底表面, 剥离角度相同时, 决定平均剥离力大小的是有效接触面积. 随着角度的变大, 平均剥离力并没有一直下降, 而是先上升再下降, 对于悬浮构型

和部分贴合构型, 平均剥离力在 60° 左右发生转折. 以小角度剥离石墨烯时, 剥离力的水平分量包括部

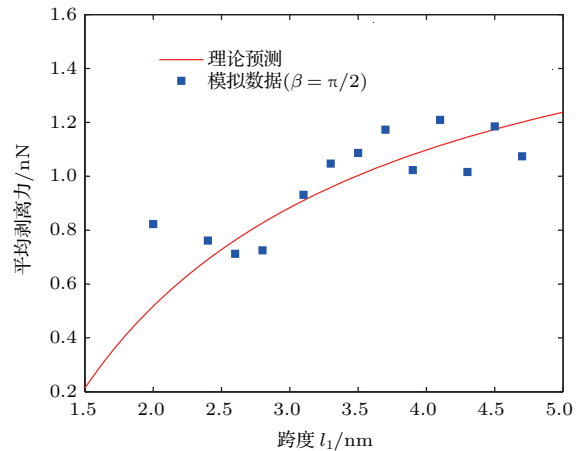


图9 理论曲线与模拟数据拟结果

Fig. 9. The fitting result of theoretical curve and simulation data.

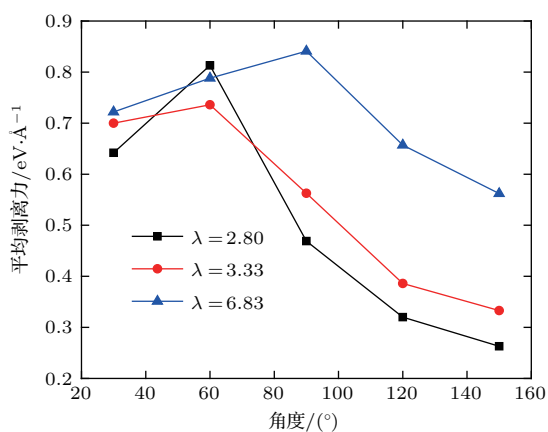


图 10 平均剥离力随剥离角度的变化
Fig. 10. Variation curve of the average peeling force with the angle of peeling.

分滑移和部分分离,大角度剥离时,以分离为主,角度为60°时,剪切力和分离力的合力最大,因此剥离力也最大.完全贴合基底的吸附构型在90°时发生转折,因此为了减小剥离力,可以以较大的角度剥离石墨烯.

3.4 石墨烯缺陷结构和数量对平均剥离力的影响

缺陷结构对剥离力也会产生影响.图11所示为从平整基底表面剥离具有缺陷结构的石墨烯,图中SV (single vacancy)表示单空位缺陷.可以明显看出与完美石墨烯(P)相比,具有空位缺陷结构的石墨烯更容易从基底表面剥离.在剥离的初始阶段,剥离力都较大,随后逐渐降低,并渐渐平缓.而对于具有Stone-Wales (SW)缺陷结构的石墨烯,需要的剥离力较大,随着剥离的持续进行剥离力渐渐变小.不过与其他两种缺陷相比,剥离力在剥离过程中会出现明显的波动,说明这种缺陷结构引起的剥离力变化剧烈,主要原因在于SW缺陷增强了石墨烯与基底的相互作用,所以需要的剥离力也较大.缺陷结构种类可以影响最大剥离力的大小,从图11可以看出最大剥离力出现在刚开始剥离时.以双空位缺陷(double vacancy, DV)为例,通过不断增加石墨烯的缺陷数量,来研究缺陷数量对最大剥离力的影响规律.研究发现,随着双空位缺陷数量的不断增加,最大剥离力呈现衰减趋势,本工作中缺陷数量是成倍增加的,但最大剥离力与缺陷数量的关系并不是线性关系,最大剥离力的降低速度是先慢后快,缺陷数量继续增加,最大剥离力反而

上升.因此随着空位缺陷的持续增加,在一定范围内可以减小最大剥离力,如果超过某个范围,则剥离力反而会变大,如图11中的内插图所示.

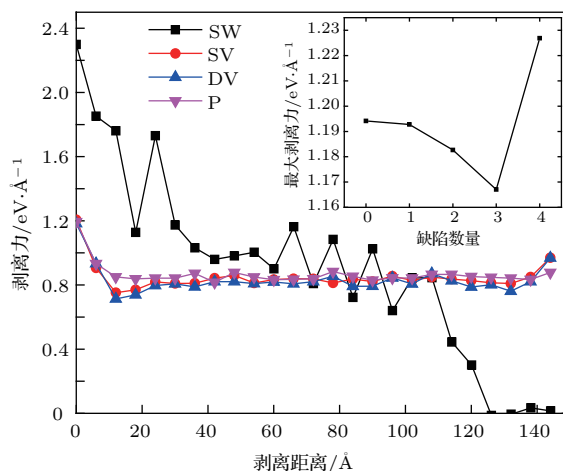


图 11 剥离具有不同缺陷结构石墨烯的剥离力随剥离距离的变化
Fig. 11. Variation curves of the peeling force with different defect structure of graphene.

4 结 论

本文采用分子动力学方法模拟了石墨烯在金属铝表面的黏附特性,分析了槽深和跨度对石墨烯吸附构型的影响,在此基础上研究了不同吸附构型的石墨烯从微结构基底表面剥离的力学特性.本文的研究可以得到以下结论: 1) 具有SW缺陷的石墨烯与基底的吸附能最大,因此从平整表面剥离时,需要的平均剥离力也最大; 2) 石墨烯在矩形纳米微结构表面的吸附构型分为三种,完全贴合、部分贴合和悬浮,这三种状态的吸附能关系为 $E_{完全贴合} > E_{部分贴合} > E_{悬浮}$,当吸附能大于 $360 \text{ eV}\cdot\text{Å}^{-2}$ 时,石墨烯的吸附构型便由悬浮构型向部分贴合构型转变;尽管石墨烯的抗弯刚度能够克服,但石墨烯与基底的界面摩擦也是影响最终吸附构型的主要因素; 3) 从矩形微结构表面剥离石墨烯时,剥离力大小变化非常剧烈,并且呈现周期性变化规律,当石墨烯是悬浮构型时,剥离力会出现在一段剥离距离内剧烈变化,接着立即减小到零以下的情况;随着剥离角度增大,平均剥离力的大小是先变大后变小;双空位缺陷的增加,在一定范围内减小了最大剥离力,但超过这个范围之后,最大剥离力反而上升.

参考文献

- [1] Yuk J M, Park J, Ercius P, Kim K, Hellebusch D J, Crommie M F, Lee J Y, Zettl A, Alivisatos A P 2012 *Science* **336** 61
- [2] Xia S, Ponson L, Ravichandran G, Bhattacharya K 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 196101
- [3] Das S, Lahiri D, Lee D, Agarwal A, Choi W 2013 *Carbon* **59** 121
- [4] Neek-Amal M, Peeters F M 2012 *Phys. Rev. B* **85** 195445
- [5] Gao W, Huang R 2011 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **44** 452001
- [6] Han T W, He P F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3408 (in Chinese) [韩同伟, 贺鹏飞 2010 物理学报 **59** 3408]
- [7] Wang W D, Li S, Min J J, Shen C L 2015 *J. Nanosci. Nanotechnol.* **15** 2970
- [8] Wang W D, Min J J, Li S, Yi C L, Shen C L 2014 *Nanotechnology (IEEE-NANO) 13th IEEE Conference on IEEE Beijing, China, August 5–8, 2013* p1071
- [9] Tang X Q, Zhang K, Deng X H, Zhang P, Pei Y 2016 *Mol. Simul.* **42** 1
- [10] Chen H, Chen S 2013 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46** 435305
- [11] He Y, Yu W, Ouyang G 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 11390
- [12] Reserbat-Plantey A, Kalita D, Han Z, Ferlazzo L, Autier-Laurent S, Komatsu K, Li C, Weil R, Ralko A, Marty L, Guéron S, Bendiab N, Bouchiat H, Bouchiat V 2014 *Nano Lett.* **14** 5044
- [13] Rasool H I, Song E B, Allen M J, Wassei J K, Kaner R B, Wang K L, Weiller B H, Gimzewski J K 2010 *Nano Lett.* **11** 251
- [14] Politano A 2016 *Nano Res.* **9** 1795
- [15] Gao J, Yip J, Zhao J, Yakobson B I, Ding F 2011 *J. Am. Chem. Soc.* **133** 5009
- [16] Lauffer P, Emtsev K V, Graupner R, Seyller T, Ley L, Reshanov S A, Weber H B 2008 *Phys. Rev. B* **77** 155426
- [17] Bolen M L, Harrison S E, Biedermann L B, Capano M A 2009 *Phys. Rev. B* **80** 115433
- [18] Kang C Y, Tang J, Li L M, Yan W S, Xu P S, Wei S Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 037302 (in Chinese) [康朝阳, 唐军, 李利民, 闫文盛, 徐彭寿, 韦世强 2012 物理学报 **61** 037302]
- [19] Belytschko T, Xiao S P, Schatz G C, Ruoff R S 2002 *Phys. Rev. B* **65** 235430
- [20] Dewapriya M A N, Rajapakse R K N D 2016 *Composites Part B Eng.* **98** 339
- [21] Kendall K 1975 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **8** 1449
- [22] Coraux J, N'Diaye A T, Busse C, Michely T 2008 *Nano Lett.* **8** 565
- [23] Lee C, Wei X D, Kysar J W, Hone J 2008 *Science* **321** 385
- [24] Yoon T, Shin W C, Kim T Y, Mun J H, Kim T S, Cho B J 2012 *Nano Lett.* **12** 1448
- [25] Giovannetti G, Khomyakov P A, Brocks G, Karpan V M, van den Brink J, Kelly P J 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 026803
- [26] Koenig S P, Boddeti N G, Dunn M L, Bunch J S 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 543
- [27] Ogata S, Li J, Yip S 2002 *Science* **298** 807

Interface adhesion property between graphene film and surface of nanometric microstructure*

Bai Qing-Shun[†] Shen Rong-Qi[‡] He Xin Liu Shun Zhang Fei-Hu Guo Yong-Bo

(School of Mechanical and Electrical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(Received 29 September 2017; revised manuscript received 2 November 2017)

Abstract

The performance of graphene can be influenced by its surface morphology, while the surface morphology of graphene is closely related to the substrate. The adsorption and peeling process of graphene on a corrugated surface can provide a theoretical basis for the functional preparation and transfer of graphene. In this work, the adhesion properties and peeling process of graphene on nanostructured substrate are investigated by using molecular dynamics (MD) simulation. As an effective tool of atomic collision theory, MD simulation can provide detailed information about the adsorption configuration and peeling properties of graphene on the nanostructure surface, making up for the deficiency of experiment. The results indicate that graphene can conformably coat on the surface, partially adhere to or remain flat on the top of the stepped substrate. We find that the continuous transition occurs in the adsorption configuration of graphene on the stepped substrate, but the repeated process appears in the transition from partial adherence to conformable coating. When graphene coats on the nanostructured substrate conformably, the adsorption energy can reach its peak value. The adsorption configuration of graphene can change from suspension to partial adhesion after the adsorption energy has exceeded $360 \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-2}$. It is also shown that the average peeling force fluctuates periodically when the adsorption configuration of graphene is conformably coated or suspended on the stepped substrate. Two kinds of behaviors can be noticed in the peeling process. The graphene can directly slide over the bottom while it is fully coated on the surface. The graphene is separated directly from the corrugated surface while it suspends or partially adheres to the surface. If the adsorption configuration of graphene is in the suspension state, the average peeling force appears to change drastically within a section of peeling distance and then decreases immediately below zero. Although the flexural stiffness of graphene can be overcome, the interfacial friction between graphene and the substrate is also an essential factor affecting the final adsorption configuration. In this paper, we propose a theoretical formula for the average peeling force according to the changes of size parameters on the nanostructured substrate. The theoretical formula is validated by the simulation results. In addition, with the increase of peeling angle, the average peeling force first increases and then becomes smaller. As a result, a larger average peeling force can be found when the graphene with Stone-Wales defect structure is peeled from the flat substrate. With the increase of double vacancy defect, the maximum peeling force decreases in a certain range, whereas it increases beyond this range. This work can provide a theoretical reference for exploring the peeling property and the adhesion mechanism of graphene on nanostructure surface.

Keywords: graphene, nanostructure, adhesion, molecular dynamics simulation

PACS: 02.70.Ns, 61.48.Gh, 68.35.Np, 68.65.Pq

DOI: 10.7498/aps.67.20172153

* Project supported by the Key Project of National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51535003) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51575138, 51775146, 51405111).

[†] Corresponding author. E-mail: qshbai@hit.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: srqlanzhou@126.com