

凹槽铜基底表面与单层石墨烯的相互作用特性研究

张忠强 贾毓瑕 郭新峰 葛道晗 程广贵 丁建宁

Characteristics of interaction between single-layer graphene on copper substrate and groove

Zhang Zhong-Qiang Jia Yu-Xia Guo Xin-Feng Ge Dao-Han Cheng Guang-Gui Ding Jian-Ning

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 67, 033101 (2018) DOI: 10.7498/aps.20172249

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.20172249>

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

熔融 TiAl 合金纳米粒子在 TiAl(001) 基底表面凝结过程中微观结构演变的原子尺度模拟

Atomical simulations of structural changes of a melted TiAl alloy particle on TiAl (001) substrate

物理学报.2015, 64(24): 243103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.243103>

不同取向角下 CO₂ 分子波长依赖的垂直谐波效率

Wavelength-dependent perpendicular-harmonics efficiency from oriented CO₂ molecule

物理学报.2015, 64(18): 183102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.183102>

H+Li₂: 一个典型的释能反应体系及其含时动力学研究

H+Li₂: a typical exothermic reactive system and its time-dependent dynamics investigation

物理学报.2015, 64(6): 063101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.063101>

U_{1-x}Pu_xO₂ 热膨胀性质分子动力学模拟研究

Molecular dynamic study on thermal expansion of U_{1-x}Pu_xO₂

物理学报.2014, 63(8): 083103 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.083103>

UO₂ 晶体中低密勒指数晶面表面能的分子动力学模拟

Molecular dynamics simulation of surface energy of low miller index surfaces in UO₂

物理学报.2013, 62(10): 103104 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.103104>

凹槽铜基底表面与单层石墨烯的相互作用特性研究*

张忠强^{1)2)3)†} 贾毓瑕¹⁾ 郭新峰¹⁾ 葛道晗¹⁾ 程广贵¹⁾ 丁建宁¹⁾²⁾

1)(江苏大学微纳米科学技术研究中心, 镇江 212013)

2)(常州大学, 江苏省光伏科学与工程协同创新中心, 常州 213164)

3)(大连理工大学, 工业装备结构分析国家重点实验室, 大连 116024)

(2017年10月17日收到; 2017年11月17日收到修改稿)

基于石墨烯二维材料的诸多应用需要将其大面积、高质量地转移到目标基底上, 迫切需要了解石墨烯在剥离和转移过程中与基底之间的相互作用特性. 本文采用经典分子动力学方法探索了铜基底表面凹槽的几何特征尺寸对石墨烯吸附和剥离过程中凹槽基底对石墨烯吸附作用的影响机理和规律. 结果表明: 对于固定边界条件下的单层石墨烯, 当基底表面的凹槽宽度固定不变时, 吸附过程中基底对石墨烯的吸附力随二者间距的减小, 呈现先增大后减小的趋势; 其最大吸附力随凹槽深度的增加而增大, 而当凹槽深度继续增大至石墨烯未能吸附进入凹槽底部的临界值时, 吸附力迅速减小; 剥离过程中, 石墨烯完全剥离的临界作用力随凹槽深度的增加同样呈现先增大后减小的趋势, 且与剥离前石墨烯与凹槽基底的相互作用面积有关; 当基底表面凹槽的深度固定不变时, 吸附和剥离过程中石墨烯-基底之间的吸附力随间距的变化规律取决于石墨烯在基底凹槽处的稳态吸附构型.

关键词: 石墨烯, 凹槽基底, 吸附力, 分子动力学

PACS: 31.15.xv, 34.35.+a, 81.05.ue, 68.43.-h

DOI: 10.7498/aps.67.20172249

1 引言

石墨烯作为一种二维材料, 因为其在基础科学、纳米电子、生物和纳米机械等领域具有很多迷人的特性, 近年来备受关注^[1-4]. 石墨烯的制备方法主要有: 微机械剥离法^[5]、外延生长法^[6]、氧化还原法^[7]、化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 法^[8]等. 目前, 基于金属催化剂为基底的CVD法生长石墨烯薄膜^[9]是非常具有前景的合成方法, 然而, 制备出高质量的石墨烯只是石墨烯合成上的发展与进步, 要实现石墨烯的产业化应用主要还是取决于大面积薄膜转移技术的突破^[10]. 这是因为在将石墨烯应用于器件时, 需要将其转移至与器件相匹配的目标基底上, 由此得到的石墨烯的

优劣将影响器件的最终性能, 然而大面积石墨烯与目标基底之间的相互作用大多都是未知的. 因此, 石墨烯的发展前景与其转移技术的发展是密不可分的. 同时, 由悬浮石墨烯构成的纳米谐振器也具有非常优异的性能, 如厚度薄、比表面积大、高灵敏度以及共振率高等^[11], 而对于高质量的石墨烯谐振器, 石墨烯和基底之间的相互作用是一个很重要的问题, 认识和描述基底上石墨烯膜的界面黏附作用规律对于基于石墨烯的器件设计及其转移技术具有重要的意义.

目前, 研究者们主要通过理论和实验方法探讨石墨烯膜与基底之间的黏附作用特性. Koenig等^[12]通过实验测量了石墨烯在氧化硅上的黏附能, 发现单层石墨烯的黏附力要比2—5层石墨烯

* 国家自然科学基金 (批准号: 11472117, 11372298) 和江苏省自然科学基金 (批准号: BK20140556) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhangzq@ujs.edu.cn

在氧化硅上的黏附力高得多. 随后, He等^[13]通过理论方法分析也发现了氧化硅上单层石墨烯的界面分离能与黏附能要比多层石墨烯高, 且随着温度的升高先增大后减小, 这表明石墨烯与基底之间的界面性能可以通过薄膜厚度和温度刺激来进行调整. 另外, 仇巍等^[14]通过拉曼实验技术测量了单层石墨烯与柔性基底的界面力学性能, 研究发现界面切应力可将基底变形传递给石墨烯, 而对于不同的基底变形, 其传递变形的效率也不同. 以上理论和实验研究主要是针对石墨烯层数、基底形变以及外界温度对石墨烯在基底表面上吸附过程的影响, 而由于范德瓦耳斯力作用, 石墨烯同样可以黏附在基底侧壁上, 并且其效果主要取决于基底的相互作用、外界温度以及沟槽边缘的曲率^[15]. 然而, Na等^[16]通过测量CVD法制备的石墨烯在湿转移过程中与硅基底之间的附着力, 发现石墨烯与硅分离的过程中产生的相互作用要比范德瓦耳斯作用大很多, 这说明还存在其他作用力影响. 2016年, Kumar等^[17]结合有限元分析和分子动力学方法, 发现石墨烯与硅基底之间除了存在宏观的范德瓦耳斯作用力, 还存在一种微观点状的相互作用, 这是由于石墨烯附着在SiO₂表面的缺陷点位处. 由此可见, 基底结构是影响石墨烯吸附过程中的形变和作用力的重要因素. 本文采用分子动力学方法研

究铜基底结构对石墨烯的吸附作用特性, 考虑凹槽结构几何特征尺寸对石墨烯吸附力的影响机制, 揭示石墨烯在转移过程中与目标基底的相互作用特性和形变规律, 为基于石墨烯的器件设计及其转移技术提供一定的理论指导.

2 模型与方法

2.1 系统模型

本文采用经典分子动力学软件LAMMPS模拟和分析石墨烯在铜基底上吸附及剥离的过程. 由于在铜(111)结构上生长的石墨烯质量高于在铜(100)结构上的生长质量^[18], 因此, 本文中的铜基底均采用(111)结构, 如图1(a)所示. 图中铜基底长为15.33 nm, 宽为15.33 nm, 石墨烯长为18.3 nm, 宽为15.33 nm, 其中, 石墨烯两端固定区域在 x 方向的宽度为1.5 nm. 图1(b)给出的是在铜基底表面构建具有不同深宽值的凹槽初始模型. 图1(c)为吸附过程模型: 给带有凹槽的铜基底施加一个恒定速度 v_{sub} 使基底向 z 轴正向移动, 匀速靠近石墨烯, 达到平均距离后, 停止运动. 吸附过程完成后, 给基底施加恒定速度 $-v_{\text{sub}}$ 使基底向 z 轴负方向匀速运动, 即为石墨烯剥离过程, 如图1(d)所示.

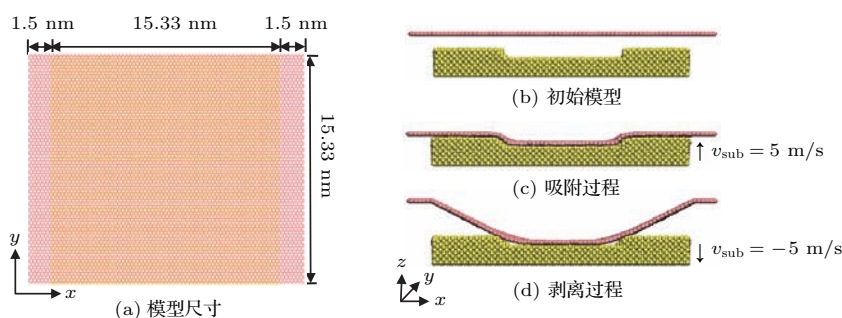


图1 石墨烯在铜基底上吸附作用模型 (a) 模型尺寸图; (b) 石墨烯与基底吸附初始模型; (c) 铜基底以5 m/s的速度匀速靠近石墨烯, 即石墨烯吸附过程; (d) 铜基底以5 m/s的速度远离石墨烯, 即石墨烯剥离过程

Fig. 1. Model for the graphene sheet adsorbed by the copper substrate: (a) Graphene sheet model; (b) the initial model of graphene-copper substrate system; (c) the process of graphene adsorption with the moving speed of the copper substrate of 5 m/s; (d) the graphene stripping process with the speed of the copper substrate of 5 m/s.

2.2 模拟细节及参数设置

本文中分子动力学模拟的时间步长设为0.001 ps (1 ps = 10⁻¹² s). 分子动力学模拟系统中 x , y , z 均采用非周期性边界条件. 采用二阶AIREBO势能函数^[19]来描述石墨烯上碳原子之间

的相互作用. 采用精确的嵌入原子势^[20,21]描述铜原子之间的相互作用, 其形式如下:

$$U = \sum_i F_i \left(\sum_{j \neq i} \rho_i(r_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}), \quad (1)$$

式中, ρ_i 是第 i 个原子所在位置处的电子密度, $F_i(\rho_i)$ 为镶嵌能函数, r_{ij} 为原子 i 与原子 j 之间的

距离; $\phi_{ij}(r_{ij})$ 为两体中心势. 本文采用 Lennard-Jones (LJ) 势^[22] 描述石墨烯碳原子和铜原子之间的相互作用, 其表达式如下:

$$U_{\text{LJ}}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2)$$

式中, ϵ 为势阱深度, σ 为平衡距离, r_{ij} 为原子 i 与原子 j 之间的距离. 对于碳-铜相互作用, 是通过 Lorentz-Berthelot 方程混合法则求得出的, 其中, $\epsilon_{\text{CuC}} = 0.02578$ eV, $\sigma_{\text{CuC}} = 3.0825$ Å^[23], 该参数在 Guo 等^[23] 通过分子动力学模拟铜纳米线在缺陷碳管中的结构演变研究中得到了很好的验证, LJ 的截断半径设为 8 Å. 为了让模拟更加接近自然状态, 在石墨烯与铜基底相互作用之前, 系统将会弛豫 100 ps. 文中所获得的分子动力学数据均为 10 ps 时间内进行统计平均的结果.

3 结果分析与讨论

为了探究铜基底表面凹槽的几何特征尺寸对石墨烯吸附作用的影响规律, 首先模拟研究了凹槽深度对石墨烯吸附特性的影响. 初始情况下, 保持凹槽宽度为 4 nm 不变, 而凹槽深度变化分别为 0 (无凹槽), 0.256, 0.362, 0.572, 0.722, 0.922 nm, 相当于每次去除一层铜原子, 此处用 d 表示基底凹槽的深度. 模拟石墨烯吸附基底的过程是通过给铜基底施加 5 m/s 的速度使之匀速靠近石墨烯, 待达到石墨烯与基底之间的平均距离之后, 铜基底停止运动, 从而获取该模拟周期内铜基底对石墨烯的吸附作用力随距离的变化. 下文中用 D 表示石墨烯固定端与铜基底上表面之间的垂直距离, 用 H 表示铜基底表面凹槽的宽度, 用 d 表示铜基底表面凹槽的深度. 图 2(a) 给出的是石墨烯吸附过程中不同凹槽深度情况下的吸附作用力随距离 D 的变化. 为了深入发掘基底对石墨烯的吸附特性, 同时给出了石墨烯在吸附过程中的微观构型, 如图 3(a)–(c) 所示. 从图 2(a) 可以看出, 当 $D = 0.82$ nm 时, 开始出现微弱的吸附力, 此时石墨烯表面波动较明显(图 3(a)); 随后, 继续缩小铜基底与石墨烯之间的距离, 石墨烯与基底之间的吸附力几乎呈线性趋势迅速增大(在吸附力出现突变处, 加密了位移在 0.70–0.82 nm 的数据点, 如图 2(b) 所示), 直到当 $D = 0.72$ nm 时, 由于凹槽上方的石墨烯吸附到凹槽内(图 3(c)), 而靠近石墨烯两固定端处的石墨烯产生局部拉应力, 导致此时石墨烯与基底之间的

作用力达到最大值; 最后, 随着石墨烯与基底之间距离继续减小, 吸附结构逐渐趋于稳态(图 3(c)),

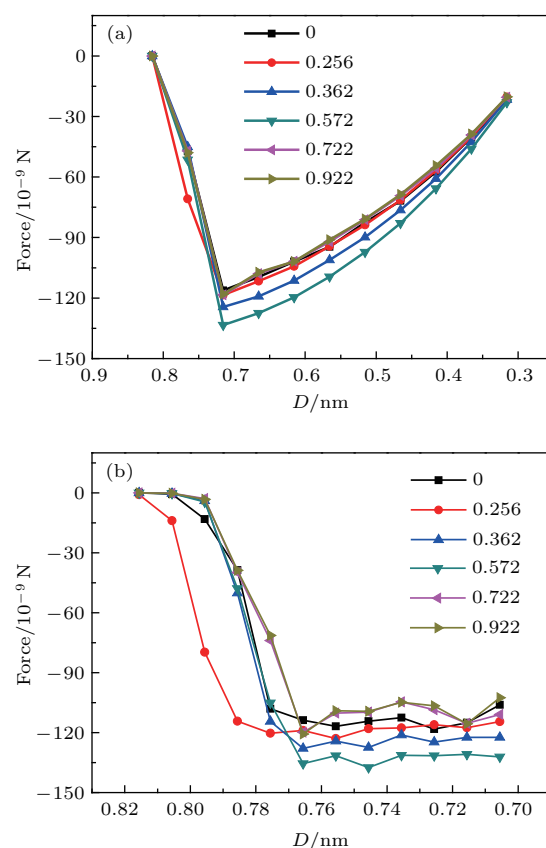


图 2 (a) 固定边界条件下, 凹槽宽度为 4 nm 时, 具有不同凹槽深度的基底对石墨烯的吸附作用力随其间距 D 的变化, D 范围变化为 0.9–0.316 nm; (b) 为 D 区间在 0.70–0.82 nm 时的局部放大图

Fig. 2. (a) The adsorption force between graphene and Cu substrate as a function of D for different depths of the groove with the width of 4 nm and D changing in the range of 0.9–0.316 nm, and the two boundaries of the graphene sheet in x direction are fixed boundary condition; (b) the local view with D in the range of 0.70–0.82 nm.

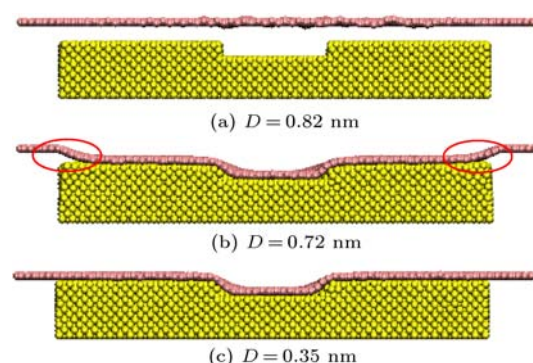


图 3 石墨烯与基底吸附作用过程中, 其间距 D 在 (a) 0.82, (b) 0.72 和 (c) 0.35 nm 时系统的微观构型

Fig. 3. The configurations of the system for the graphene-substrate distance D of (a) 0.82, (b) 0.72 and (c) 0.35 nm in the adsorption process.

相应的吸附力也逐渐减小并趋于稳定. 从图 2(a) 还可以发现, 吸附作用力最大的位置在距离 D 约为 0.72 nm 处, 从而获得在 $D = 0.72$ nm 处的最大吸附作用力随凹槽深度的变化, 如图 4(a) 所示. 随着凹槽深度的逐层加深, 吸附力也随之增大; 当凹槽深度 d 增加到 0.572 nm (即 3 层铜原子厚度) 时, 吸附力最大, 约为 133×10^{-9} N. 当继续增加凹槽深度时, 吸附作用力将迅速减小, 此时石墨烯距离凹槽底部的距离已经超出截止半径的大小, 所以石墨烯不能完全嵌入并铺展在凹槽的底部 (图 5(a)—(e)). 我们同时考虑了凹槽宽度变化对石墨烯吸附作用的尺寸效应, 将凹槽宽度固定为 8 nm 不变, 同样改变凹槽深度, 获取在 $D = 0.72$ nm 处的最大吸附作用力随凹槽深度的变化曲线, 如图 4(b) 所示, 结果发现, 基底对石墨烯的最大吸附作用力仍然发生在凹槽深度 $d = 0.572$ nm 的情况, 且与凹槽宽度为 4 nm 时具有相似的变化趋势.

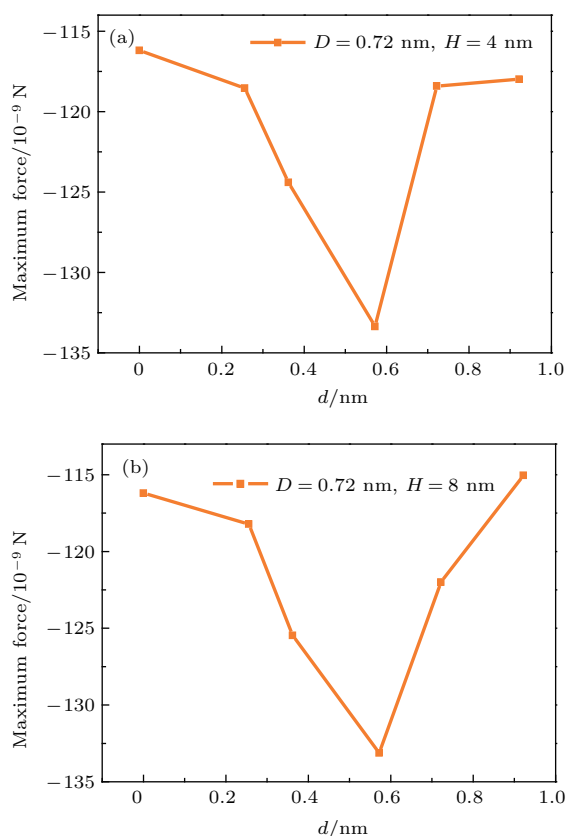


图 4 (a) $D = 0.72$ nm, 槽宽 H 为 4 nm 时, 最大吸附作用力随深度 d 的变化; (b) $D = 0.72$ nm, 槽宽 H 为 8 nm 时, 最大吸附作用力随深度 d 的变化

Fig. 4. (a) The maximum adsorption force as a function of the depth of groove d for $D = 0.72$ nm and the groove width $H = 4$ nm; (b) the adsorption force as a function of the depth of groove d for $D = 0.72$ nm and $H = 8$ nm.

机械剥离法是石墨烯基底转移技术中的重要方法, 因此我们模拟研究了石墨烯从带有凹槽的铜基底上剥离过程中的吸附作用特性. 通过给铜基底施加恒定的速度为 5 m/s, 且保持石墨烯两端固定, 使铜基底匀速脱离石墨烯, 由于石墨烯两端固定, 石墨烯从两端向中间逐渐从基底上剥离. 图 6 给出的是不同凹槽深度情况下, 石墨烯剥离过程中的吸附作用力随距离 D 的变化. 可以看出, 起初随着距离的增大, 石墨烯与基底之间吸附力逐渐增大, 而当距离 D 增加到某一临界值 F_c 时, 石墨烯与基底之间的吸附力迅速减小至消失, 说明此刻石墨烯已从基底上完成了剥离过程. 重要的是, 石墨烯完全剥离的临界作用力 F_c 随凹槽深度的变化呈现先增大后减小的趋势, 且没有凹槽时的剥离临界作用力 F_c 大于凹槽深度大于 0.572 nm 时的情况, 且在凹槽深度为 0.362 nm 时临界剥离作用力最大 (见表 1). 说明石墨烯与凹槽基底的吸附作用力取决于石墨烯与基底的相互作用能, 而对于近似各向同性的石墨烯与单晶铜界面, 其相互作用能随界面接触面积增加而增大. 凹槽深度的增加, 增大了石墨烯与基底的接触面积, 因此临界剥离作用力逐渐增加; 而当深度大于 0.572 nm 时, 由于石墨烯不能完全吸附在基底的凹槽内, 导致界面接触面积甚至低于无凹槽的情况, 因此临界剥离作用力也相应低于无凹槽的情况.

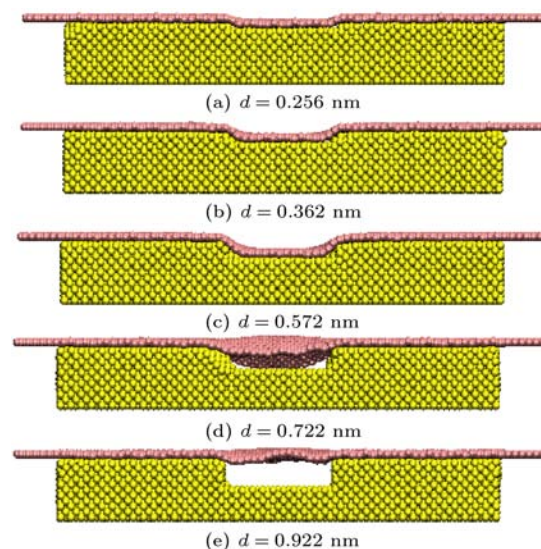


图 5 $D = 0.35$ nm, 凹槽宽度为 4 nm 时, 不同的凹槽深度 (0.256—0.922 nm) 下石墨烯与铜基底吸附之后的稳态构型

Fig. 5. In the case of groove width of 4 nm, the steady configurations of the adsorbed graphene at the distance D of 0.35 nm for the groove depth changing in the range of 0.256–0.922 nm.

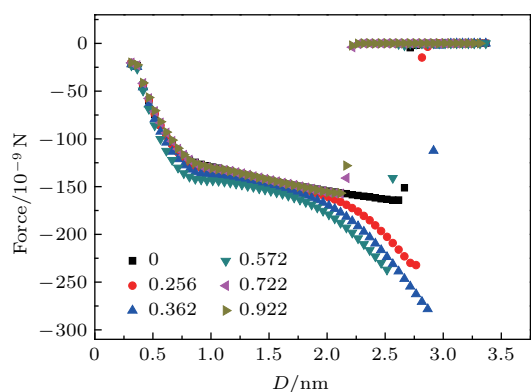


图6 石墨烯剥离基底过程, 不同凹槽深度下石墨烯与铜基底之间吸附力随距离 D 的变化, D 范围变化为 0.316—2.916 nm, 凹槽深度变化范围为 0—0.922 nm, 0 表示没有凹槽的情况

Fig. 6. In the graphene stripping process, the adsorption force between graphene and substrate as a function of D for different depths of grooves which are changed ranging from 0—0.922 nm; zero is representative of no-groove-substrate system.

表1 不同凹槽深度 d 的临界剥离作用力 F_c 参数表
Table 1. The parameter table of critical adsorption force F_c with different depths of grooves.

d/nm	$F_c/10^{-9} \text{ N}$
0	-164.18
0.256	-236.32
0.362	-278.32
0.572	-236.98
0.722	-157.47
0.922	-156.82

由上述结果可知, 对于宽度为 4 nm 的凹槽基底, 当凹槽深度为 0.572 nm (即三层铜原子厚度) 时, 石墨烯与铜基底之间的吸附作用最强. 紧接着, 保持凹槽深度为 0.572 nm 不变, 研究凹槽宽度 H 的变化对吸附作用力的影响规律. 图 7 (a) 给出了凹槽宽度在 0—5.607 nm 之间变化时, 凹槽基底对石墨烯的吸附作用力随距离 D 的变化, 由于在距离 D 为 0.70—0.82 nm 范围内的吸附力出现突变, 我们同样加密了该范围内的数据点, 如图 7 (b) 所示. 结果表明, 吸附作用力随其二者间距的变化曲线大致可以分成两组: 第一组是凹槽宽度低于 2.717 nm 时, 该结构的基底与石墨烯之间的吸附作用变化趋势一致, 且作用力相对较小, 其吸附力的最大值约为 $120 \times 10^{-9} \text{ N}$; 第二组是基底表面的凹槽宽度大于 2.717 nm 时, 凹槽基底与石墨烯之间的吸附作用

曲线几乎重叠, 且吸附力明显高于第一组的情况, 其吸附作用力的最大值约为 $137 \times 10^{-9} \text{ N}$. 为了深入挖掘这两组情况的吸附作用变化机理, 图 8 给出了不同凹槽宽度情况下石墨烯与凹槽基底系统的吸附稳态构型. 显然, 当铜基底表面凹槽宽度为 1.996 和 2.717 nm 时, 由于凹槽宽度较窄, 石墨烯并未被吸附到基底凹槽内; 而当铜基底表面的凹槽宽度大于 2.717 nm 时, 石墨烯均完全被吸附在基底的凹槽内. 对于石墨烯未被吸附进入凹槽内的情况 ($H \leq 2.717 \text{ nm}$), 由于凹槽宽度的变化引起石墨烯与凹槽基底接触面积的略微变化, 进而导致凹槽宽度 H 为 1.996 和 2.717 nm 时吸附作用力变化曲线没有完全重合; 而对于石墨烯完全吸附凹槽内部的情况 ($H > 2.717 \text{ nm}$), 凹槽宽度的变化没有改变石墨烯与凹槽基底的接触面积, 因此该组四条吸附作用力变化曲线完全重合.

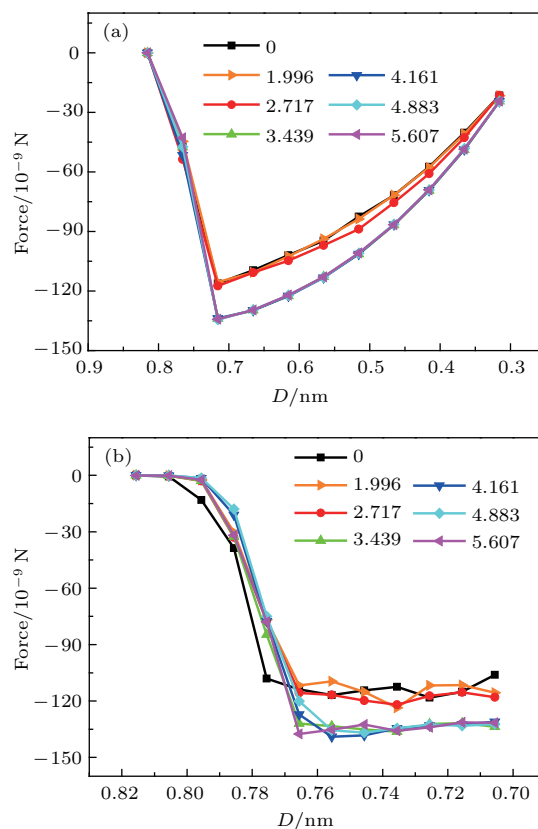


图7 (a) 石墨烯吸附过程中, 不同凹槽宽度下石墨烯与凹槽基底之间的吸附作用力随其间距 D 的变化, D 变化范围为 0.9—0.316 nm; (b) 为 D 区间在 0.70—0.82 nm 时的局部放大图

Fig. 7. (a) The adsorption force between graphene and grooved substrate as a function of D for different width of grooves in the graphene adsorbing process, and D is changed ranging from 0.9 nm to 0.316 nm; (b) the local view with D in the range of 0.70—0.82 nm.

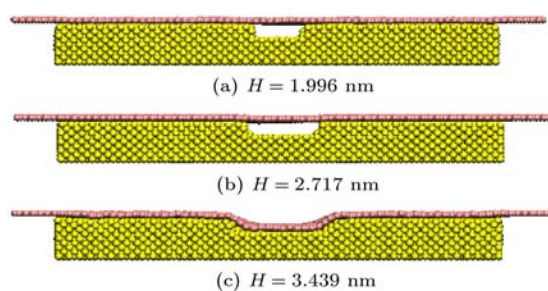


图8 当铜基底表面凹槽深度为0.572 nm, 宽度分别为(a) 1.996, (b) 2.717和(c) 3.439 nm时的石墨烯吸附的稳态构型

Fig. 8. Configurations of graphene adsorbing on the copper substrate for the groove width of (a) 1.996, (b) 2.717 and (c) 3.439 nm respectively, while keeping the groove depth of 0.572 nm as a constant.

同样地, 保持凹槽深度为0.572 nm不变, 考虑了铜基底凹槽宽度 H 在石墨烯剥离过程中的影响, 并对其在剥离过程中的吸附作用力及微观构型进行了研究. 从图9可以看出, 当铜基底表面凹槽宽度为1.996和2.717 nm时, 由于石墨烯没有被吸附在基底的凹槽内, 石墨烯在剥离铜基底的过程中产生的吸附作用几乎一致, 当吸附力达到 160×10^{-9} N时, 石墨烯完成剥离过程, 吸附作用迅速减小并最终消失; 而当铜基底表面凹槽宽度 H 大于2.717 nm时, 由于此时的石墨烯与基底在吸附过程中可以完全被吸附于基底凹槽内, 石墨烯在剥离铜基底过程中所受的吸附作用力明显强于 $H \leq 2.717$ nm的情况. 此外, 还可以发现, 当二者间距 D 小于1.75 nm时, 基底表面凹槽宽度变化对吸附作用的影响不明显, 而当间距 D 大于1.75 nm时, 随着基底凹槽宽度的变宽, 石墨烯在剥离过程中所受到的吸附作用力呈现增强的趋势.

从上述研究我们发现, 对于在 x 方向上固定边界条件的石墨烯, 当基底凹槽的深度为0.572 nm不变, 石墨烯与基底之间的吸附作用力主要取决石墨烯与基底凹槽之间相互作用的微观构型, 且宽度在2.717 nm附近变动时, 出现了由未吸附进入到完全吸附进入凹槽的转变. 由此, 我们进一步探索了基底凹槽深度固定、宽度在2.0—3.1 nm范围内变化时石墨烯在基底凹槽内的吸附稳态构型, 如图10所示. 当基底凹槽宽度为2.0 nm时, 石墨烯完全不能吸附于基底凹槽内, 而当基底凹槽宽度为2.5, 2.7和2.9 nm时, 石墨烯只能局部吸附于基底的凹槽内, 直到基底凹槽宽度增大至3.1 nm时, 石墨烯可以完全吸附于凹槽内, 并且从吸附构型图中能够发现随着基底凹槽宽度缓慢增大, 能够吸附进

入基底凹槽内的面积越大. 此外, 石墨烯在凹槽内发生局部吸附的过程中, 其自身经历了从凹槽两端逐步向中间吸附, 直至完全吸附于凹槽内的过程.

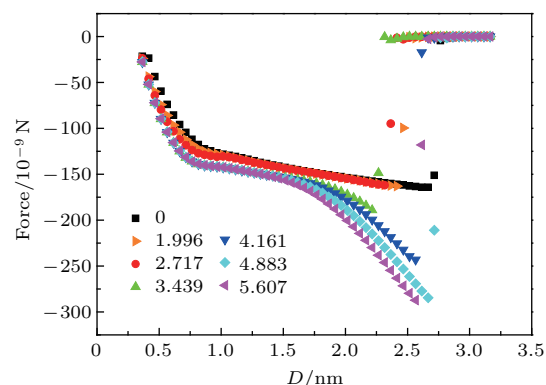


图9 石墨烯剥离过程中, 不同凹槽的宽度下石墨烯与铜基底之间吸附力随间距 D 的变化, D 范围变化为0.316—2.56 nm

Fig. 9. The adsorption force between graphene and substrate as a function of D for different width of grooves in the graphene stripping process. D is changed ranging from 0.316 nm to 2.56 nm.

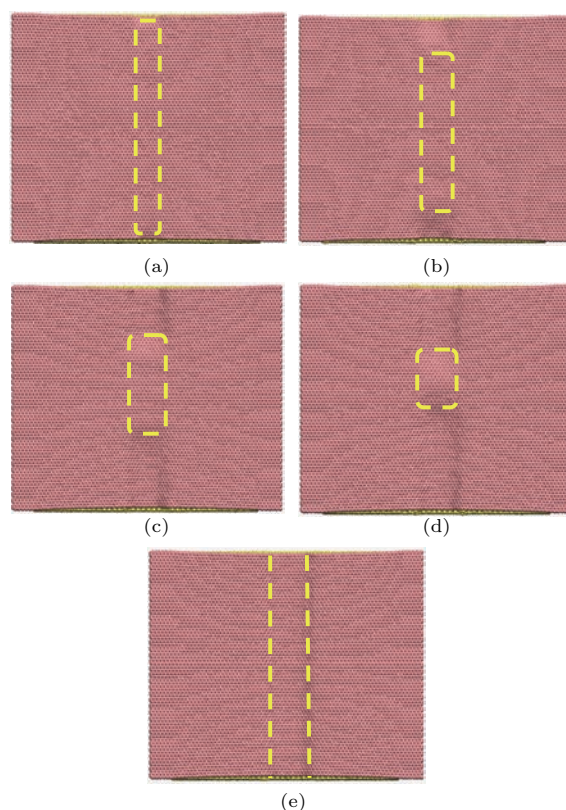


图10 石墨烯吸附基底过程, 凹槽深度为0.572, H 在(a) 2.0, (b) 2.5, (c) 2.7, (d) 2.9, (e) 3.1 nm时的吸附构型

Fig. 10. Configurations of graphene adsorbing on the copper substrate where the depth of grooves is 0.572 nm and H is changed at (a) 2.0, (b) 2.5, (c) 2.7, (d) 2.9, (e) 3.1 nm.

以上研究结果都是基于石墨烯在 x 方向上两侧施加固定边界条件下获取的,而石墨烯在与基底表面凹槽相互作用时,该固定边界条件必然会导致石墨烯面内产生残余应力,从而引发石墨烯与基底凹槽的吸附作用微观构型的变化.于是,我们研究了石墨烯在自由边界条件下石墨烯与带有凹槽的基底表面的吸附作用特性.为了直观地观察到石墨烯边界处的影响,重新构建了石墨烯模型,如图11(a)所示,其在 x - y 平面内的大小为 $15.26\text{ nm} \times 15.33\text{ nm}$,石墨烯整体处于自然弛豫状态,边界均不固定.结果表明,即使铜基底表面凹槽的宽度小至 1.084 nm ,石墨烯仍可以完全被吸附于基底凹槽内,图11(b)所示,而随着铜基底表面凹槽

的宽度继续减小至 0.723 nm ,此时凹槽宽度非常狭窄,凹槽吸附作用不能克服石墨烯在狭窄凹槽处变形的弯曲能,从而未能吸附至凹槽内,如图11(c)所示.并且,与两端固定边界条件下的石墨烯吸附现象不同的是,石墨烯在凹槽处的吸附变形导致石墨烯边界在吸附之后均向凹槽中心位置缩进,如图11(d)和图11(e),从而降低了固定边界吸附过程中需要克服预紧力的影响.由于石墨烯的边界效应将对石墨烯与其他材料的界面相互作用特别是摩擦特性具有重要的影响,因此,自由边界条件下石墨烯与凹槽基底的相互作用特性随凹槽几何参数的变化规律有待于在将来的工作中进一步讨论.

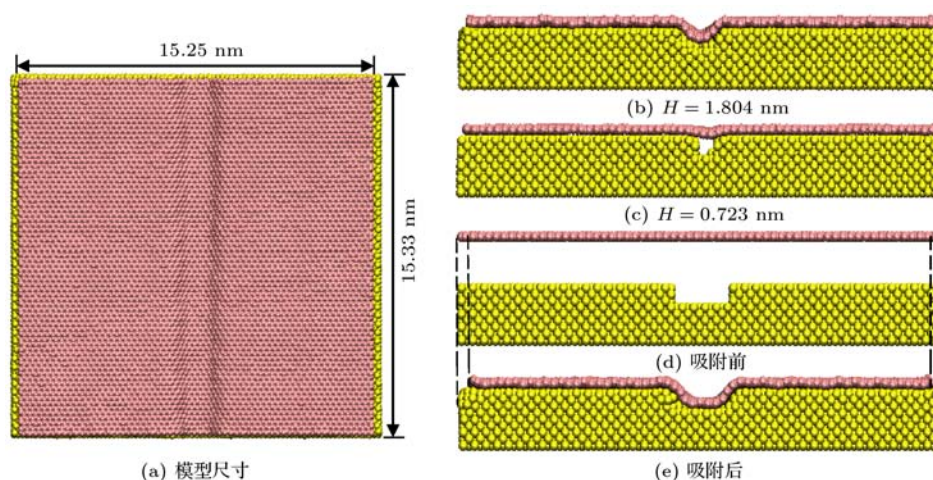


图11 石墨烯两端不固定,铜基底凹槽深度为 0.572 nm 、宽度为 2 nm 时,基底与石墨烯之间的吸附现象 (a) 模型尺寸;宽度分别为(b) 1.084 , (c) 0.723 nm 时的石墨烯吸附的稳态构型;石墨烯吸附基底的(e)前、(d)后对比图,虚线为石墨烯吸附前后的其边界位置的变化

Fig. 11. The process of graphene adsorbing on the substrate with the depth of groove is 0.767 nm for the graphene is unfixed: (a) The dimensions of the model; configurations of graphene absorbing on the copper substrate for H of (b) 1.804 , (c) 0.723 nm ; image contrast of unfixed graphene adsorbing on the substrate (d) before and (e) after. The dashed lines represent the changes of the location of the graphene edges.

4 结 论

本文采用分子动力学方法对凹槽铜基底表面上的单层石墨烯吸附特性进行了研究,通过改变铜基底表面凹槽的几何特征尺寸,系统地模拟并研究了石墨烯在凹槽基底上吸附和剥离的两个过程中其吸附作用力随二者间距和凹槽深度、宽度的变化规律.在石墨烯吸附过程中,对于固定边界条件下的单层石墨烯,基底表面的凹槽宽度固定不变时,凹槽基底对石墨烯的吸附力随二者间距的减小,呈现先增大后减小的趋势;其最大吸附力随凹槽深度

的增加而增大,而当凹槽深度继续增大至石墨烯未能吸附进入凹槽底部的临界值时,最大吸附力迅速减小.在石墨烯剥离过程中,石墨烯与凹槽基底的相互作用力随着二者间距的增加逐渐增大,当达到某一临界值后突然急剧减小至消失.从模拟结果得出,该临界值即为石墨烯完全从基底上剥离的临界作用力.石墨烯完全剥离的临界作用力随凹槽深度的增加,同样呈现先增大后减小的趋势,且与剥离前石墨烯的吸附稳态构型有关.当基底表面凹槽的深度固定不变时,吸附和剥离过程中石墨烯-基底之间的吸附力随间距的变化规律取决于石墨烯能否被凹槽完全吸附在凹槽内部,变化趋势依据石墨

烯“完全吸附在凹槽内部”和“覆盖在凹槽之上”两种情况清晰地分成了两组,且每一组中的石墨烯与基底之间的吸附作用力都与二者的相互作用面积有关.此外,我们还发现石墨烯的固定边界条件所产生的其自身面内拉应力明显限制了石墨烯吸附进入凹槽内部的行为,并初步探讨了自由边界条件下石墨烯能够吸附进入表面凹槽的临界宽度.研究结果不仅可为石墨烯与织构基底的转移和剥离技术提供理论基础,并将可能为基于石墨烯的纳米器件制作和表面修饰提供帮助.

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V 2004 *Science* **306** 666
- [2] Geim A K 2009 *Science* **324** 1530
- [3] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [4] Lee C, Wei X, Kysar J W, Hone J 2008 *Science* **321** 385
- [5] Damm C, Nacken T J, Peukert W 2015 *Carbon* **81** 284
- [6] Oliveira Jr M H, Schumann T, Gargallo-Caballero R, Fromm F, Seyller T, Ramsteiner M, Trampert A, Geelhaar L, Lopes J M J, Riechert H 2013 *Carbon* **56** 339
- [7] Stankovich S, Dikin D A, Piner R D, Kohlhaas K A, Kleinhammes A, Jia Y, Wu Y, Nguyen S T, Ruoff R S 2007 *Carbon* **45** 1558
- [8] Li H, Fu Z B, Wang H B, Yi Y, Huang W, Zhang J C 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 058101 (in Chinese) [李浩, 付志兵, 王红斌, 易勇, 黄维, 张继成 2017 物理学报 **66** 058101]
- [9] Tyurnina A V, Okuno H, Pochet P, Dijon J 2016 *Carbon* **102** 499
- [10] Kang J, Shin D, Bae S, Hong B H 2012 *Nanoscale* **4** 5527
- [11] Bunch J S, Zande A M V D, Verbridge S S, Frank L W, Tanenbaum D M, Parpia J M, Craighead H G, McEuen P L 2007 *Science* **315** 490
- [12] Koenig S P, Boddeti N G, Dunn M L, Bunch J S 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 543
- [13] He Y, Yu W, Ouyang G 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 5420
- [14] Qiu W, Zhang Q P, Li Q, Xu C C, Guo J G 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 166801 (in Chinese) [仇巍, 张启鹏, 李秋, 许超宸, 郭建刚 2017 物理学报 **66** 166801]
- [15] Budrikis Z, Zapperi S 2016 *Nano Lett.* **16** 387
- [16] Na S R, Ji W S, Ruoff R S, Rui H, Liechti K M 2014 *ACS Nano* **8** 11234
- [17] Kumar S, Parks D, Kamrin K 2016 *ACS Nano* **10** 6552
- [18] Wood J D, Schmucker S W, Lyons A S, Pop E, Lyding J W 2011 *Nano Lett.* **11** 4547
- [19] Brenner D W, Shenderova O A, Harrison J A, Stuart S J, Sinnott S B 2002 *J. Phys.: Condens. Mater.* **14** 783
- [20] Hu C, Bai M, Lü J, Wang P, Zhang L, Li X 2014 *Microfluid. Nanofluid.* **17** 581
- [21] Foils S M, Baskes M I, Daw M S 1986 *Phys. Rev. B* **33** 7983
- [22] Jones J E 1924 *Proc. Roy. Soc. London Ser. A* **106** 441
- [23] Guo Y, Guo W 2006 *Nanotechnology* **17** 4726

Characteristics of interaction between single-layer graphene on copper substrate and groove*

Zhang Zhong-Qiang^{1)2)3)†} Jia Yu-Xia¹⁾ Guo Xin-Feng¹⁾ Ge Dao-Han¹⁾
Cheng Guang-Gui¹⁾ Ding Jian-Ning¹⁾²⁾

1) (Micro/Nano Science and Technology Center, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

2) (Jiangsu Collaborative Innovation Center of Photovoltaic Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

3) (State Key Laboratory of Structural Analysis for Industrial Equipment, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(Received 17 October 2017; revised manuscript received 17 November 2017)

Abstract

The two-dimensional material graphene is usually required to be transferred on the target substrate for some special applications, thus it is important to understand the adsorption properties in the graphene transferring and stripping processes. In this paper, the adsorption properties of a single-layered graphene on the grooved copper substrate are investigated using molecular dynamics simulations. The influence of geometric characteristic size of the groove on the adsorption force of the graphene deriving from the substrate is explored. For the fixed boundary conditions of the graphene, the adsorption force increases up to maximum and then decreases with reducing the distance between the graphene and substrate in the adsorbing process. The maximum adsorption force increases with groove depth increasing, with the groove width kept constant. Nevertheless, as the groove depth increases continuously, the adsorption force decreases greatly until the graphene cannot be adsorbed into the groove. In the graphene stripping process, the critical force that can strip the graphene completely from the substrate increases first and then decreases with the increase of the groove depth, which is also dependent on the steady adsorbing configuration of the system before stripping. With the groove depth kept constant, the magnitude of the adsorption force between the graphene and substrate is determined by the steady adsorbing configuration of the graphene in the groove region. The adsorption force versus the distance between the graphene and the grooved substrate can be divided into two groups according to whether the graphene can be adsorbed into the groove. In both adsorbing and stripping processes, the adsorption force for the graphene adsorbed into the groove is obviously larger than that for the graphene covered on the groove. Moreover, the influence of the boundary condition of the graphene on the adsorption properties in the groove region on the substrate is considered preliminarily. It indicates that the tensile plane stress within the graphene sheet induced by the fixed boundaries can hinder the graphene from being adsorbed into the groove. The findings may be helpful for the graphene-based fabrication of nano-apparatus and functionalized surface modification.

Keywords: graphene, grooved substrate, absorption force, molecular dynamics

PACS: 31.15.xv, 34.35.+a, 81.05.ue, 68.43.-h

DOI: 10.7498/aps.67.20172249

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11472117, 11372298) and the National Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK20140556).

† Corresponding author. E-mail: zhangzq@ujs.edu.cn