

УДК 539.31

*Е.А. КОРЗНИКОВА***, *Ю.А. БАИМОВА***, *С.В. ДМИТРИЕВ*,***, *А.И. ПОТЕКАЕВ*,****, *Е.А. МЕЛЬНИКОВА****КОРОБЛЕНИЕ И МОРЩИНЫ ТОНКИХ ПЛЕНОК И МЕМБРАН¹**

Проведенный анализ результатов исследований тонких пленок и мембран обнаруживает их перспективность в связи с рядом уникальных физических и физико-механических свойств. Коробление (образование морщин, складок и ринклонов) является весьма распространенным явлением и может приводить к значительному изменению физических свойств, что расширяет возможности применения тонких пленок и мембран. Варьирование упругой деформации двумерного материала является эффективным методом изменения его геометрии и свойств, причем она может способствовать формированию морщин и влиять на такие параметры, как длина волны, амплитуда и ориентация. Это связано с тем, что физическая система находится в слабоустойчивом к внешним воздействиям состоянии, находящемся вблизи границы потери устойчивости. При этом разные структурные состояния системы термодинамически близки, но структурно различны. Проведенные на примере тонких углеродных пленок (в пределе структур типа графена) исследования продемонстрировали ряд нетривиальных результатов, свидетельствующих об уникальных физических и физико-механических свойствах тонких пленок и мембран. Представлены перспективные направления дальнейших исследований.

Ключевые слова: тонкие пленки, мембраны, графен, физические свойства тонких пленок, физико-механические свойства тонких пленок и мембран.

Введение

В последнее время большое внимание уделяется тонким пленкам, которые могут обладать совершенно новыми уникальными свойствами. Так, в [1–6] на примере тонкой углеродной пленки (в пределе структуры типа графена) исследовались свойства тонкой пленки по отношению к ее проницаемости, т.е. сепарации микрочастиц (например, атомов или молекул легких газов, содержащихся в природной газовой смеси).

Коробление или морщины тонких пленок и мембран являются часто встречающимся в природе явлением. Графен, например, двумерный кристаллический материал с высокой жесткостью на растяжение и весьма малой изгибной жесткостью, легко теряет плоскую конфигурацию под действием внешних факторов: при наличии упругой деформации, за счет изменения температуры или присоединения атомов других элементов. Оказывается, что важные физические и механические свойства графена существенно меняются при отклонении от плоской формы. Морщины могут создавать достаточно сложные конфигурации, при этом области, в которых стыкуется несколько одномерных морщин, получили название ринклонов.

Графен представляет собой двумерный материал в виде моноатомного слоя углерода, поискам путей использования уникальных физических, механических, оптических и других его свойств уделяется большое внимание. Значительное влияние на геометрию и свойства графена оказывают упругие деформации [7–9]. Фундаментальная физическая проблема при получении изолированного листа графена заключается в установлении принципиальной возможности существования двумерных кристаллических структур. Строгий термодинамический анализ, основанный на рассмотрении флуктуаций положений атомов в такой структуре, приводит к выводу о неустойчивости как одномерных, так и двумерных кристаллических структур. Тем не менее было показано, что существование устойчивых листов графена возможно за счет их малоамплитудного коробления [10]. Формирование морщин и складок, возникающих под действием внешних факторов, приводит к значительным изменениям свойств материала [11, 12]. Одно- или двумерные морщины могут сильно влиять на электронные свойства графена, создавать магнитные поля и изменять локальные потенциалы для различных атомов. Более того, смятые графеновые чешуйки, которые можно охарактеризовать различным распределением морщин и складок, являются важным структурным элементом трехмерных углеродных

¹ Работа поддержана в рамках Программы повышения конкурентоспособности ТГУ среди ведущих мировых научно-образовательных центров. Б.Ю.А. благодарит за поддержку РФФИ (грант № 14-13-00982); К.Е.А. выражает благодарность гранту Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (грант № МК-5283.2015.2). Для Д.С.В. данное научное исследование выполнено при поддержке Программы «Научный фонд им. Д.И. Менделеева Томского государственного университета» в 2015 г. и гранта РФФИ № 14-02-97029 р_поволжье_a.

наноматериалов с преобладающей sp^2 -химической связью [13]. Многочисленные исследования, посвященные короблению и смятию графена, пока не дали ответов на вопросы о связи структуры и свойств таких систем, а также о перспективах их использования.

В данной работе рассматриваются геометрические и энергетические характеристики морщин различных типов, реализуемых в графене при упругой деформации, а также ринклоны и смятый графен.

Морщины в графене и графеновых нанолентах

Графен теряет свою плоскую форму вследствие влияния различных факторов, таких, как однородное сжатие, взаимодействие с подложкой, действие внутренних или термических напряжений, термофлуктуации, а одна из возможных причин формирования складок и морщин состоит в приложении сжимающих напряжений. Ориентация, длина волны и амплитуда морщин могут контролироваться граничными условиями и отрицательным значением коэффициента теплового расширения, а структурная неустойчивость вследствие закрепления краев является причиной образования квазипериодических морщин в нанолентах.

Анализ влияния упругой деформации на устойчивость графена и его послекритическое поведение показал [8], что необходимым условием для формирования одномерных морщин является следующее: одна из главных компонент мембранных сил должна быть отрицательной (сжатие), а другая положительной (растяжение). Например, для равновесного плоского листа графена, подвергнутого соответствующей однородной деформации в плоскости, существуют несколько областей (условно обозначим их области 1 – 1', 2 – 2' и 3) в пространстве параметров – нормальных компонент упругой деформации (ϵ_{xx} , ϵ_{yy}). В области 1 плоский графен является устойчивым, а в подобласти 1' растягивающие усилия настолько велики, что происходит «разрыв» межатомных связей. В области 2 одна из главных мембранных сил является растягивающей, а другая сжимающей. В области 2' растягивающие мембранные силы слишком большие, что приводит к разрыву листа графена. В области 3 морщины не являются одномерными. Таким образом, было установлено, что устойчивые одномерные морщины образуются только в подобласти 2, в которой одна из главных мембранных сил является растягивающей, а другая сжимающей.

Определяющими геометрическими характеристиками одномерных морщин являются угол ориентации θ , амплитуда A и длина волны λ . Проведенный анализ [14] показал, что при отсутствии сдвиговой деформации морщины могут быть ориентированы только вдоль направления оси x или y , а при появлении сдвиговой деформации ориентация морщин может быть произвольной, меняясь от направления y к направлению x при уменьшении ϵ_{yy} или увеличении ϵ_{xx} .

На примере наноленты зигзаг было изучено [8, 14] влияние деформации на амплитуду A и длину волны морщин λ . Показано, что длина волны морщин очень медленно изменяется с деформацией и зависит, в основном, от ширины наноленты. Аналогичные результаты по зависимости A и λ от деформации были получены и для наноленты кресло.

Влияние температуры и деформации на энергетические и топологические характеристики морщин в графеновой наноленте

Влияние температуры на морщины, возникающие под действием упругой деформации в наноленте с закрепленными краями [8], приводит к тому, что морщины сильнее возмущены термофлуктуациями при деформации $\epsilon_{xx} = -\epsilon_{yy} = -0.05$, $\epsilon_{xy} = 0.1$, чем при $\epsilon_{xx} = -\epsilon_{yy} = -0.1$, $\epsilon_{xy} = 0.1$. Это связано с тем, что энергия образования морщин во втором случае в 3 раза больше, чем в первом, где упругая деформация меньше.

Зависимости амплитуды морщин A и потенциальной энергии на атом E от длины волны морщины λ для нанолент, подвергнутых деформации $\epsilon_{xx} = -0.06$, $\epsilon_{yy} = 0.1$; $\epsilon_{xx} = -0.08$, $\epsilon_{yy} = 0.1$; $\epsilon_{xx} = -0.1$, $\epsilon_{yy} = 0.1$, демонстрируют закономерности. Амплитуда морщины имеет монотонный, практически линейный, рост с увеличением λ , при этом наклон прямой зависимости $A = A(\lambda)$ увеличивается с увеличением упругой деформации наноленты. Зависимость плотности потенциальной энергии от амплитуды морщины может быть описана как $E \sim \lambda^{-2}$ [15]. Отклонение от этой зависимости при малых λ (менее 20 Å) объясняется проявлением дискретности кристаллической структуры графена для случаев, когда значения λ сравнимы с размерами элементарной трансляционной ячейки.

Ринклоны. Характеристики стационарных конфигураций

Появление морщин свидетельствует о том, что система находится в слабоустойчивом к внешним воздействиям состоянии [16–24]. Это, в свою очередь, означает, что взаимодействие структурных дефектов становится в этом случае заметным или даже определяющим в структурном состоянии и поведении системы. Поскольку энергия длиннопериодической структуры таких дефектов, как правило, выгоднее хаотического набора одиночных дефектов, постольку система дефектов перестраивается, что и обуславливает энергетическую выгоду объединения нескольких морщин вдаль от закрепленных краев и возникновение иерархии одномерных морщин с различной длиной волны. Проведенные исследования [25] показали, что иерархические структуры в графеновых чешуйках могут быть описаны достаточно хорошо степенным законом с показателем 0.5 зависимости средней длины волны морщин от расстояния до закрепленного края.

Ринклон понимается как локализованная зона, в которой имеет место слияние нескольких морщин. Было показано [26], что иерархия ринклонов, самопроизвольно возникающих в двумерном материале с закрепленным краем, является самоподобной. Длина волны морщины как функция расстояния от закрепленного края может быть аппроксимирована степенным законом вида $\lambda \sim x^m$ вне зависимости от типа и толщины рассматриваемого материала. Показатель степени m варьируется в интервале значений от 1/2 до 2/3 в зависимости от выбранного материала.

Для исследования возможностей реализации различных равновесных конфигураций ринклонов исследовался [27] переход морщины с длиной волны λ в морщины с длинами волн $\lambda/2$ и $\lambda/3$. Рассматривался случай, когда верхний край системы закреплен, на боковые края наложены периодические граничные условия, а на нижнем краю – условие зеркальной симметрии. Было установлено, что переход вида $\lambda \rightarrow \lambda/2$ характеризуется значительно большей протяженностью и количеством самопроизвольно генерируемых знакопеременных волн у закреплённого края наноленты по сравнению со случаем $\lambda \rightarrow \lambda/3$. Несмотря на заметные различия в протяженности ринклонов и в значениях смещений из плоскости графена, значения полной потенциальной энергии этих двух состояний очень близки для обоих случаев. Именно это и указывает на слабую устойчивость такого состояния данной физической системы. Даже очень небольшое воздействие способно перевести систему из одного структурного состояния в другое. Рассматриваемая физическая система находится вблизи границы потери устойчивости. Указанная особенность сохраняется для широкого интервала значений ширины наноленты и различных величин упругой деформации [27].

При рассмотрении смещений атомов из плоскости наноленты можно отметить, что в случае начальных условий $\lambda \rightarrow \lambda/2$ в результате релаксации возникает иерархия переходов $\lambda \rightarrow \lambda/2 \rightarrow \lambda/5$. Количество волн, сформированных вблизи закрепленного края наноленты, отвечает некоторому локальному минимуму энергии упругих деформаций. С удалением от закрепленного края более выгодными с энергетической точки зрения становятся морщины с большей длиной волны λ . Реализуется, таким образом, локальная слабая устойчивость или неустойчивость, причем в разных местах системы конечные локальные состояния структурно отличаются.

При рассмотрении смещений атомов из плоскости наноленты в случае начальных условий $\lambda \rightarrow \lambda/3$ в результате релаксации возникает иерархия переходов $\lambda \rightarrow \lambda/3 \rightarrow \lambda/5$, причем часть морщин в данной иерархии не является знакопеременной. Таким образом, несмотря на различия, морфология обеих иерархий морщин очень близка.

Движущиеся ринклоны в графеновых нанолентах

Поведение в динамике физической системы в слабоустойчивом состоянии вблизи границы потери устойчивости аналогично поведению длиннопериодических динамических структур [17] и, несомненно, представляет интерес. Анализ движения отдельного изолированного ринклона вида $\lambda \rightarrow \lambda/2$ [15] показал, что ринклон движется в сторону морщин с меньшей длиной волны, поскольку они имеют более высокую плотность потенциальной энергии. При этом анализ приращений упругих деформаций $\Delta \epsilon_{xx}$ и $\Delta \epsilon_{yy}$ в зависимости от положения на плоскости обнаружил, что значения $\Delta \epsilon_{xx}$ на порядок выше значений $\Delta \epsilon_{yy}$ и с удалением от ринклона значения $\Delta \epsilon_{yy}$ уменьшаются до 0. Зависимость $\Delta \epsilon_{xx}$ от положения на плоскости демонстрирует волновой характер, соответствующий форме и длине волны морщин.

Зависимости плотности потенциальной энергии и максимального прогиба от положения вдоль наноленты в различные моменты времени указывают, что с течением времени, по мере вы-

хода ринклона на стационарный профиль, уровень плотности энергии ринклона асимптотически приближается к соответствующему значению плотности энергии.

Заключение

Анализ результатов исследований тонких пленок и мембран обнаруживает перспективность тонких пленок и мембран для дальнейших практических применений в связи с рядом их уникальных физических и физико-механических свойств. При этом коробление тонких пленок и мембран (образование морщин, складок и ринклонов) является весьма распространенным явлением. Формирование морщин и складок может приводить к значительному изменению физических свойств, что расширяет возможности применения тонких пленок и мембран. Упругая деформация двумерного материала является эффективным методом изменения его геометрии и свойств, причем она может способствовать формированию морщин и влиять на такие параметры, как длина волны, амплитуда и ориентация. Это связано с тем, что физическая система находится в слабоустойчивом к внешним воздействиям состоянии вблизи границы потери устойчивости. При этом разные структурные состояния системы термодинамически близки, но структурно различны. Проведенные на примере тонких углеродных пленок (в пределе структур типа графена) исследования продемонстрировали ряд нетривиальных результатов, свидетельствующих об уникальных физических и физико-механических свойствах тонких пленок и мембран.

Исследования влияния начальных условий на конфигурацию и топологию ринклонов показали, что конечная равновесная конфигурация и плотность энергии для различных конечных состояний, соответствующих локальным минимумам потенциальной энергии, достаточно близки. В нанолентах с заданными переходами $\lambda \rightarrow \lambda/2$ и $\lambda \rightarrow \lambda/3$ после завершения процесса релаксации обнаружены различия только в амплитуде морщин вблизи закрепленного края. Именно близостью энергетических характеристик морщин с различной топологией объясняется большое разнообразие морщин в графене и легкость перехода от одного их расположения к другому. Для упруго деформированных нанолент достаточной ширины с закрепленными краями характерно появление иерархии морщин разной длины волны, соединенных ринклонами.

Амплитуда морщин возрастает с удалением от границ области устойчивости плоского графена в пространстве компонент двумерной деформации, а ориентация морщин, в свою очередь, контролируется изменением сдвиговой деформации. Длина волны морщин во многом зависит от размеров листа графена и от способа закрепления его краев.

Анализ плотности потенциальной энергии E и амплитуды A морщин в широком интервале длин волн морщин λ показал справедливость зависимостей $A \sim \lambda$ и $E \sim \lambda^{-2}$ для различных значений плоской деформации.

При стыковке одномерных морщин с двумя различными значениями длины волны λ наблюдается движение переходной области (ринклона) в сторону коротковолновой части, что приводит к увеличению области с большей длиной волны морщин и снижению полной потенциальной энергии системы. При наличии вязкого трения в системе ринклон движется равномерно, сохраняя во времени свои геометрические параметры, и может рассматриваться как топологический солитон.

При рассмотрении проблем, решение которых позволило бы расширить области применения тонких пленок и мембран (в пределе структуры типа графена) с уникальными свойствами, следует отметить следующее. Одной из проблем, на которую наталкиваются разработки суперконденсаторов, катализаторов, устройств хранения и транспортировки водорода, является стремление графеновых чешуек к графитированию, то есть к слипанию. Одним из эффективных способов решения может быть использование объемных наноматериалов на основе смятого графена после его модификации путем упругой деформации, т.е. вводя морщины, складки, смятия и т.д. При этом складки смятого графена будут играть роль ребер жесткости, наделяющих материал устойчивостью по отношению к графитированию [27].

Для оценки возможности масштабирования наноустройств важны оценки минимальных размеров графеновых нанолент, в которых возможно образование складок, а также решения задач устойчивости таких структур к тепловым колебаниям и теплопроводности. Несомненно, важны оценки критических размеров и критических температур, при которых происходит переход от рулонных графеновых структур к однослойным за счет разрыва связей Ван-дер-Ваальса.

Многообещающим представляется также исследование объемных конформаций углеродных материалов, приводящих к проявлению акустических свойств (отрицательный коэффициент Пуассона), и их динамическое поведение под действием внешних факторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бубенчиков М.А., Бубенчиков А.М., Потекаев А.И. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 8. – С. 109–113.
2. Бубенчиков М.А., Бубенчиков А.М., Потекаев А.И. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 7. – С. 87–92.
3. Bubenchikov A.M., Bubenchikov M.A., Potekaev A.I., et al. // Adv. Nanopart. – 2014. – V. 3. – P. 1–5.
4. Бубенчиков М.А., Бубенчиков А.М., Потекаев А.И. // Изв. вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 7. – С. 57–61.
5. Бубенчиков А.М., Бубенчиков М.А., Потекаев А.И. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 8/2. – С. 66–70.
6. Бубенчиков А.М., Бубенчиков М.А., Потекаев А.И. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 8/2. – С. 71–77.
7. Корзникова Е.А., Савин А.В., Баимова Ю.А. и др. // Письма в ЖЭТФ. – 2012. – Т. 96. – С. 238–242.
8. Baimova J.A., Dmitriev S.V., Zhou K., and Savin A.V. // Phys. Rev. B. – 2012. – V. 86. – P. 035427.
9. Korznikova E.A., Baimova J.A., and Dmitriev S.V. // Europhys. Lett. – 2013. – V. 102. – P. 60004.
10. Fasolino A., Los J.H., фтв Katsnelson M.I. // Nature Mater. – 2007. – V. 6. – P. 858–861.
11. Baimova J.A., Korznikova E.A., Dmitriev S.V., et al. // Rev. Adv. Mater. Sci. – 2014. – V. 39. – P. 69–83.
12. Baimova J.A., Liu B., Dmitriev S.V., and Zhou K. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2015. – V. 48. – P. 095302.
13. Baimova J.A., Liu B., Dmitriev S.V., and Zhou K. // Phys. Status Solidi RRL. – 2014. – V. 8. – P. 336–340.
14. Baimova J., Dmitriev S., and Zhou K. // Phys. Status Solidi B. – 2012. – V. 249. – No. 7. – P. 1393–1398.
15. Korznikova E.A. and Dmitriev S.V. // J. Phys. D: Appl. Phys. – 2014. – V. 47. – P. 345307.
16. Потекаев А.И., Старенченко В.А., Кулагина В.В. и др. Слабоустойчивые состояния металлических систем / под общ. ред. А.И. Потекаева. – Томск: Изд-во НТЛ, 2012. – 272 с.
17. Потекаев А.И., Дмитриев С.В., Кулагина В.В. и др. Слабоустойчивые длиннопериодические структуры в металлических системах. – Томск: Изд-во НТЛ, 2010. – 308 с.
18. Потекаев А.И., Клопотов А.А., Морозов М.М. и др. Структурные особенности бинарных систем со слабоустойчивыми состояниями. – Томск: Изд-во НТЛ, 2014. – 304 с.
19. Потекаев А.И., Старостенков М.Д., Кулагина В.В. Влияние точечных и планарных дефектов на структурно-фазовые превращения в предпереходной слабоустойчивой области металлических систем. – Томск: Изд-во НТЛ, 2014. – 488 с.
20. Макаров С.В., Плотников В.А., Потекаев А.И., Гринкевич Л.С. // Изв. вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 12. – С. 49–54.
21. Макаров С.В., Плотников В.А., Потекаев А.И. // Изв. вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 7. – С. 81–86.
22. Макаров С.В., Плотников В.А., Потекаев А.И. // Изв. вузов. Физика. – 2014. – Т. 57. – № 4. – С. 14–18.
23. Макаров С.В., Плотников В.А., Потекаев А.И. // Изв. вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 6. – С. 23–30.
24. Потекаев А.И., Кулагина В.В., Чаплыгина А.А. и др. // Изв. вузов. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 6. – С. 14–22.
25. Meng L., Su Y., Geng D., et al. // Appl. Phys. Lett. – 2013. – V. 103. – P. 251610.
26. Vandeparre H., Pineirua M., Brau F., et al. // Phys. Rev. Lett. – 2011. – V. 106. – P. 224–301.
27. Корзникова Е.А., Дмитриев С.В. // Письма в ЖЭТФ. – 2014. – Т. 100. – С. 201–206.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия

Поступила в редакцию 20.04.15.

E-mail: melnikova.elena@sibmail.com

**Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа, Россия

E-mail: elena.a.korznikova@gmail.com; julia.a.baimova@gmail.com;
dmitriev.sergey.v@gmail.com

***Сибирский физико-технический институт им. В.Д. Кузнецова

Томского государственного университета, г. Томск, Россия

E-mail: kanc@spti.tsu.ru

Корзникова Елена Александровна, к.ф.-м.н., науч. сотр.;

Баимова Юлия Айдаровна, стажер-исследователь;

Дмитриев Сергей Владимирович, д.ф.-м.н., профессор ТГУ, зав. лабораторией ИПСМ РАН;

Потекаев Александр Иванович, д.ф.-м.н., профессор, профессор ТГУ, директор СФТИ ТГУ;

Мельникова Елена Александровна, ст. преподаватель.