

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ, МОЛОДЕЖИ И СПОРТА УКРАИНЫ  
СУМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**На правах рукописи**

**Проданов Николай Викторович**

**УДК 539.216-032.36-022.532(043.5)**

**АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ  
ЯВЛЕНИЙ В НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ  
УГЛЕРОДНЫЕ ПОВЕРХНОСТИ**

**01.04.07 – физика твердого тела**

**Диссертация  
на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук**

**Научный руководитель  
Хоменко Алексей Витальевич  
д.ф.-м.н., доцент**

**Сумы – 2011**

## СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	4
ВВЕДЕНИЕ .....	5
<b>РАЗДЕЛ 1. ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР) .....</b>	<b>12</b>
1.1. Структурные и фрикционные свойства граничных пленок .....	13
1.1.1. Общие свойства . . . . .	13
1.1.2. Особенности поведения ультратонкой пленки воды . . . . .	20
1.2. Трение и износ графитовых систем .....	22
1.2.1. Явление суперсмазывания . . . . .	22
1.2.2. Микромеханическое раскалывание графита . . . . .	26
1.3. Трение металлических наночастиц .....	30
Выводы к разделу 1 .....	34
<b>РАЗДЕЛ 2. УЛЬТРАТОНКАЯ ПЛЁНКА ВОДЫ, СЖАТАЯ МЕЖДУ АЛМАЗНЫМИ ПОВЕРХНОСТЯМИ .....</b>	<b>36</b>
2.1. Модель исследуемой системы .....	37
2.1.1. Общая схема . . . . .	37
2.1.2. Уравнения движения . . . . .	42
2.2. Измерения, результаты и обсуждение .....	46
2.2.1. Атомарно-гладкие алмазные поверхности . . . . .	46
2.2.2. Влияние атомарного рельефа . . . . .	55
Выводы к разделу 2 .....	62

РАЗДЕЛ 3. РАССЛОЕНИЕ ГРАФИТОВОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С АДГЕЗИВНЫМ НАНОВЫСТУПОМ .....	63
3.1. Исследуемая система .....	64
3.2. Результаты компьютерных экспериментов .....	74
3.2.1. Влияние энергии взаимодействия зонд–образец и скорости движения зонда . . . . .	75
3.2.2. Влияние температуры . . . . .	87
3.2.3. Влияние постоянной решетки зонда . . . . .	107
Выводы к разделу 3 .....	114
РАЗДЕЛ 4. ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАФЕНА, ВЗАИ- МОДЕЙСТВУЮЩЕГО С НАНООБЪЕКТАМИ .....	116
4.1. Трение серебряных и никелевых наночастиц, адсорбированных на гра- фене .....	117
4.1.1. Постановка компьютерного эксперимента . . . . .	117
4.1.2. Результаты и обсуждение . . . . .	123
4.2. Облучение графена потоком атомов углерода .....	137
Выводы к разделу 4 .....	148
ВЫВОДЫ .....	150
ПРИМЕЧАНИЯ .....	153
Приложение А .....	154
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....	157

## ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ

АПС – аппарат поверхностных сил

АСМ – атомный силовой микроскоп

ВДВ – ван-дер-ваальсовский

ВОПГ – высокоориентированный пиролитический графит

ЛД – леннард-джонсовский

ЛДП – потенциал Леннарда-Джонса

МД – молекулярная динамика

НЧ – наночастица

ОМЦТС – октаметилциклотетрасилоксан

ПК – явление “прыжка для контакта”

ПЭМ – просвечивающий электронный микроскоп

РПЭМ – растровый просвечивающий электронный микроскоп

УВ – ультравысокий вакуум

ФРР – функция радиального распределения

ФСМ – фрикционный силовой микроскоп

ЦМ – центр масс

GPU – графический процессор (graphics processing unit)

RDP – зависящий от относительного размещения слоев потенциал Колмогорова-Креспи (registry-dependent interlayer potential)

REBO – реактивная эмпирическая кратность связи (reactive empirical bond-order)

VMD – Visual Molecular Dynamics



## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы.** Трение и износ — неотъемлемые явления, сопровождающие относительное движение двух поверхностей, находящихся в непосредственной близости друг к другу. Данные процессы встречаются повсеместно в обыденной жизни и разнообразных промышленных приложениях, где они играют немаловажную, а часто и основную роль для достижения оптимальной работы [1–5]. В различных применениях требуются как низкие, так и высокие значения трения и износа, что указывает на необходимость умения управлять этими процессами [6, 7]. Осознание последнего факта привело к интенсивным исследованиям, накоплению большого количества эмпирических результатов и формированию в середине XX века трибологии — науки, изучающей трение, износ, смазывание и другие родственные процессы, возникающие при относительном движении контактирующих поверхностей [4, 5].

Сложность изучаемых процессов приводила к тому, что трибология до недавнего времени оставалась главным образом прикладной наукой, а рассматриваемые задачи носили в основном инженерный, а не фундаментальный характер [6]. Коренные изменения стали происходить с 80-х годов XX столетия благодаря появлению принципиально новых экспериментальных методик, позволяющих изучать трибологические процессы на атомарном уровне, а также увеличению вычислительных мощностей компьютеров, давшего возможность теоретически моделировать соответствующие системы [4]. Стремительное накопление результатов исследований с использованием указанных подходов привело к выделению новой науки — нанотрибологии, рассматривающей трение, износ и связанные процессы на наноуровне [1, 5–10]. Несмотря на значительный прогресс в понимании атомарных истоков трения и износа, достигнутый за последние два десятилетия, на сегодняшний день существует много открытых вопросов. Особое внимание привлекают нанотрибологические свойства систем, содержащих углеродные, в частности, алмазные и графитовые поверхности, вследствие уникаль-

ных свойств последних [11–15]. Теоретическое рассмотрение некоторых из них является целью настоящей работы.

Вследствие современных тенденций по миниатюризации различных устройств с подвижными компонентами, в технологических применениях все более часто приходится иметь дело с трением и износом на наномасштабе [16–18]. Высокие темпы развития новых экспериментальных методик изучения трибологических процессов на атомарном уровне приводят к быстрому накоплению эмпирических данных. Для выявления физических закономерностей, лежащих в основе полученных экспериментальных результатов, необходим их всесторонний теоретический анализ. Однако из-за сложности рассматриваемых процессов их теоретическое описание отстает от экспериментов. Таким образом, на сегодняшний день существует несомненная потребность в теоретических исследованиях процессов трения и износа на наноуровне.

**Связь работы с научными программами и темами.** Диссертационная работа выполнена на кафедре моделирования сложных систем Сумского государственного университета и связана с выполнением следующих госбюджетных научно-исследовательских работ (НИР): НИР 0106U001940 “Статистическая теория сложных систем экономического типа” (2006–2008 гг.); НИР 0107U001279 “Синергетика граничного трения” (2007–2008 гг.); НИР Государственного фонда фундаментальных исследований 0110U006721 “Влияние корреляций температуры смазки и гистерезисных явлений на динамику граничного трения в наноустройствах” (2008–2010 гг.); НИР 0109U001378 “Физика формирования потоков заряженных частиц в устройствах для диагностики материалов атомной энергетики” (2009–2011 гг.); НИР Государственного фонда фундаментальных исследований Украины и Российского фонда фундаментальных исследований 0109U007301 “Структурное состояние и механическое поведение наноструктурных металлов и сплавов” (2009–2010 г.).

**Цель и основные задачи исследования.** Цель работы связана с построением моделей наноразмерных систем, содержащих углеродные поверхности,

установлением атомистических истоков трибологических явлений, наблюдаемых в этих системах, и использованием теоретически полученных результатов для интерпретации соответствующих экспериментальных данных и предсказания новых явлений.

Достижение указанной цели требовало решить следующие задачи:

- в приближении TIP4P модели молекул воды изучить структуру и трибологические свойства ультратонкой пленки воды, сжатой между абсолютно жесткими гладкими алмазными поверхностями и алмазными пластинами, имеющими периодический атомарный рельеф;
- используя потенциалы межатомных взаимодействий Бреннера и Колмогорова-Креспи, построить атомистическую модель графита; для данной модели разработать алгоритм и реализовать соответствующую программу для параллельного расчета межатомных сил взаимодействия в рамках метода классической молекулярной динамики;
- на основе разработанной методики исследовать расслоение поверхности графита, взаимодействующей с абсолютно жестким пирамидальным нановыступом, в условиях различных значений энергии взаимодействия зонд—подложка, постоянной кристаллической решетки нановыступа, а также при различных температурах;
- в рамках построенной модели изучить облучение пластины графена потоком атомов углерода;
- построить атомистическую модель, описывающую взаимодействие серебряных и никелевых наночастиц (НЧ) с графеном; получить и проанализировать зависимости силы трения, действующей на НЧ при ее сдвиге, от времени, положения ее центра масс и площади контакта.

*Объект исследования* — структурные и трибологические процессы, имеющие место в адсорбированных слоях и на поверхностях наноразмерных систем.

*Предмет исследования* — фазовые переходы в ультратонкой пленке воды, сжатой между поверхностями из алмазного материала, и трение этих поверхно-

стей; образование графена вследствие износа графитовой подложки, взаимодействующей с вольфрамовым нановыступом; трение Ag и Ni наночастиц, адсорбированных на графене.

*Методы исследования.* Для изучения поведения всех атомистических моделей использовался метод классической молекулярной динамики (МД) [19–22], объединяющий в себе методы математического моделирования, вычислительной и статистической физики. Уравнения движения интегрировались методами Верле [23] и предиктор–корректор [21]. Расчет взаимодействий проводился с использованием методов всех пар [19–21], связанных списков ячеек [22] и списков соседей [24]. Для параллелизации алгоритма расчета межатомных взаимодействий в графитовой системе использовался метод доменной декомпозиции [21, 22, 25].

### **Научная новизна полученных результатов.**

1. Впервые для ультратонкой пленки воды, молекулы которой представлены моделью TIP4P, сжатой между абсолютно жесткими атомарно–гладкими алмазными поверхностями и алмазными пластинами, имеющими периодический атомарный рельеф, выявлено существование твердоподобного состояния. При этом показано, что:
  - оно наблюдается для нагрузок, превышающих 430 МПа;
  - периодический атомарный рельеф разрушает как вертикальное, так и горизонтальное упорядочение молекул в пленках толщиной два молекулярных диаметра;
  - зависимости среднего по времени значения силы трения, действующей на верхнюю пластину, от нагрузки качественно совпадают с экспериментальными зависимостями для простых сферических молекул;
  - наличие периодического атомарного рельефа качественно не изменяет вида указанных зависимостей.
2. Используя метод классической МД, впервые установлены условия, при которых происходят расслоение графитового образца, взаимодействующего с

адгезивным нановыступом, и образование нанокусочка путем разрушения верхнего графенового слоя. Показано, что для значения постоянной решетки нановыступа, равного 0.3165 нм, при температуре 298 К расслоение образца происходит при энергии взаимодействия зонд—поверхность, большей или равной 0.5 эВ на атом. Впервые для адгезивного зонда, взаимодействующего с графитовой поверхностью, получены зависимости нормальной силы, действующей на зонд, от расстояния до образца.

3. В рамках построенной модели впервые обнаружено, что учет вклада, обусловленного короткодействующим отталкивающим взаимодействием вследствие перекрытия электронных орбиталей атомов углерода, в энергии связи слоев графита качественно изменяет кинетику расслоения образца при температурах ниже 8 К. Впервые проведены аналитические оценки, качественно объясняющие наблюдаемое поведение, и указаны экспериментальные условия для проверки расчетных результатов.
4. Методом МД впервые определена сила трения, действующая на серебряные и никелевые наночастицы, адсорбированные на графене. Установлена линейная зависимость силы трения от площади контакта для серебряных наночастиц. Показано, что угол наклона линейной аппроксимации для Ag равен 1.21 пН/нм<sup>2</sup>, что с точностью 15 % соответствует экспериментальным данным для Sb наночастиц. Впервые предсказано существование пилообразной формы зависимости силы трения, действующей на никелевые наночастицы, от латеральной координаты центра масс наночастицы.

**Практическое значение полученных результатов.** Разработанные модели и полученные на их основе результаты имеют как фундаментальное, так и прикладное значения. Первое состоит в выявлении существования твердоподобного состояния ультратонкой пленки воды, сжатой между алмазными поверхностями. Предсказанная температурная зависимость расслоения графита дает дополнительный пример, иллюстрирующий наличие основных вкладов в энергию

связи слоев графена. Исследование трения металлических наночастиц расширило представления об атомистических истоках данного явления.

Прикладное значение результатов работы состоит в нескольких аспектах. Полученные оценки значений нагрузки, при которых наблюдается твердоподобное состояние ультратонкой пленки воды, дают возможность предвидеть данное состояние. Также установлены условия, при которых происходит расслоение графита, что позволяет прогнозировать возможность наблюдения явления суперсмазывания [5, 12] для различных материалов нановыступа, взаимодействующего с графитовой поверхностью. Кроме того, полученная информация имеет непосредственное отношение к одной из методик производства графена — микромеханического раскалывания графита [26], и может быть ценной для ее оптимизации. Результаты для трения НЧ, адсорбированных на графене, дают возможность предсказывать форму зависимостей силы трения, действующей на НЧ со стороны графена, для различных материалов.

**Личный вклад соискателя.** Постановка задач исследования проводилась совместно с научным руководителем д.ф.-м.н., доцентом Хоменком А.В. Во всех работах [27–35] автором были разработаны и программно реализованы модели исследуемых систем. Кроме того, при получении результатов публикаций [29–32] диссертант принимал непосредственное участие в проведении расчетов и обработке результатов. В работе [31] автор диссертации также провел аналитическую оценку температурной зависимости энергии связи слоев графена в графите. В работах [33–35] диссертант разработал алгоритмы вычислений, участвовал в организации и проведении расчетов, анализе и интерпретации полученных данных. Лично автором подготовлены статьи [27, 31, 33].

**Апробация результатов диссертации.** Материалы диссертации докладывались и обсуждались на семинарах Донецкого физико-технического института им. А.А. Галкина, Института прикладной физики НАН Украины г. Сумы и Центра нанотехнологий Вестфальского университета им. Вильгельма г. Мюнстер, Германия, и следующих конференциях: Міжнародних конференціях сту-

дентів і молодих вчених з теоретичної та експериментальної фізики “ЕВРИКА” (Львів, 2008, 2010 рр.); 1-й і 2-й Всеукраїнських наукових конференціях молодих вчених “Фізика низьких температур (КМВ-ФНТ)” (Харків, 2008, 2009 рр.); Международных конференциях “Высокие давления. Фундаментальные и прикладные аспекты” (Судак, Крым, 2008, 2010 гг.); International conference “Statistical Physics 2009: Modern Trends and Applications” (Lviv, 2009); International conference “Functional Materials (ICFM’2009)” (Partenit, Crimea, 2009); International conference “Physics of liquid matter: modern problems (PLMMP-2010)” (Kyiv, 2010); 10-й Всеукраїнській школі-семінарі та Конкурсі молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини (Львів, 2010 р.); 2-й Международной научной конференции “Наноструктурные материалы: Беларусь-Россия-Украина (НАНО - 2010)” (Киев, 2010 г.); 2-й Всероссийской научно-инновационной молодежной конференции (с международным участием) “Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент” (Тамбов, Россия, 2010 г.).

**Публикации.** Результаты диссертации опубликованы в 8-ми статьях в специализированных научных журналах, удовлетворяющих требованиям ВАК Украины, в 1-ой статье в сборнике научных трудов конференции и 11-ти тезисах докладов.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, четырех разделов, выводов, одного приложения на 3 страницах и списка использованных источников из 178 наименований на 18 страницах. Общий объем диссертации составляет 174 страницы, из них 104 страницы основного текста. Работа содержит 83 рисунка, из них 50 рисунков на 29 отдельных листах.

## РАЗДЕЛ 1

### ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

Трение является одной из самых старых проблем в физике с огромной практической значимостью [1–8]. На протяжении истории человечества, начиная с древних египтян [2, 4], заканчивая новым временем [5, 7] и XX веком [36], существовал значительный интерес, направленный на понимание и контроль этого явления. В конце XX века фокус фундаментальных исследований стал переводиться на процессы, происходящие на очень малых пространственных (и часто временных) масштабах. Это привело к появлению новой отрасли науки — нанотехнологии [37, 38], развитие которой также коснулось изучения трения и износа поверхностей. Понимание данных процессов, происходящих на атомарном уровне, имеет огромное фундаментальное значение, поскольку для большинства реальных поверхностей контакт происходит на выступах нанометровых размеров [2, 3, 5, 6, 39]. Предполагается, что явления в макроскопических контактах можно представить как статистическую комбинацию поведения отдельных наноконтактов, что поможет объяснить макроскопические законы трения.

Рассмотрение отдельного наноконтакта стало основной задачей новой науки — нанотрибологии. Ее становление в последние два десятилетия произошло благодаря развитию как новых экспериментальных, так и теоретических подходов [4]. Возможность изучения трибологических явлений в сухих наноконтактах появилась после изобретения атомной [40] и фрикционной [41] силовой микроскопии (АСМ и ФСМ соответственно). Эти методики также обеспечили способы модификации и манипуляции наноразмерными структурами [42–49]. Экспериментальное моделирование микроконтактов, в которых поверхности разделены тонкой пленкой жидкости, производится с использованием аппарата поверхностных сил (АПС) [50–52]. В экспериментах стараются уменьшить число слу-



чайных и неконтролируемых факторов, поэтому часто в качестве материалов для рабочих поверхностей в АСМ и ФСМ используется графит, а в АПС – слюда. Слоистая структура данных материалов позволяет легко получить атомарно-гладкие поверхности. Отмеченное обстоятельство, а также низкое трение, наблюдаемое для графита [13], являются причинами повышенного интереса к изучению нанотрибологических свойств данного материала. Кроме того, недавнее открытие графена [26] привело к быстро возрастающему интересу к пониманию его свойств [53], в частности, трибологических [14, 15, 54]. Трение алмаза на наноуровне, как одного из наиболее твердых материалов, также привлекает значительное внимание [55].

Важную роль в понимании атомарных истоков трения играет теоретическое рассмотрение. Аналитические модели, широко используемые для объяснения экспериментальных результатов, применимы только в специальных случаях и, как правило, дают лишь качественный результат [56–62]. Компьютерное моделирование методом МД – дополнительный инструмент для теоретического изучения трения и износа на атомарном масштабе, позволивший значительно продвинуться в понимании нанотрибологических процессов благодаря быстрому увеличению вычислительных мощностей компьютеров [4, 19–22, 63]. Далее описаны экспериментальные и теоретические результаты, полученные при изучении трибологических свойств различных наноразмерных систем.

## **1.1. Структурные и фрикционные свойства граничных пленок**

### **1.1.1. Общие свойства**

Как отмечалось, экспериментальное исследование граничных смазок проводится с помощью АПС, модифицированного для изучения трения [50, 51]. Данный прибор предназначен для изучения поверхностных сил, действующих на атомарно-гладкие поверхности слюды, разделенные молекулами жидкости или газа. АПС позволяет определять сдвиговую (латеральную) силу, контролировать

нагрузку (нормальную силу) и скорость сдвига и одновременно измерять расстояние между поверхностями, форму атомарно-гладких поверхностей и истинную площадь контакта. Расстояние между поверхностями контролируется с точностью  $\pm 0.1$  нм (для измерений используется оптическая интерференция полос равного хроматического порядка), силы измеряются с точностью до  $\pm 10$  нН.

Как показывают эксперименты, поведение жидкостей, ограниченных в очень малых пространствах, в общем случае полностью отличается от их объемного поведения. Молекулы жидкости, сжатой между двумя атомарно-гладкими поверхностями, становятся более упорядоченными и стремятся образовывать квазидискретные слои [4, 50, 64]. В таких структурах средняя локальная плотность жидкости осциллирует с расстоянием, перпендикулярным к поверхностям. Это явление лежит в основе осцилляций силы между ограничивающими поверхностями с расстоянием между ними с периодом, приблизительно равным ширине молекул. Такие осциллирующие сольватационные силы наблюдались у простых неполярных глобулярных молекул (например, октаметилциклотетрасилоксана, ОМЦТС), прямых цепных молекул (например, *n*-гексадекана, *n*-C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>) и даже для цепных молекул с единственной метиловой группой в боковом обрамлении, например, 3-метилундекана C<sub>12</sub>H<sub>26</sub> [65]. Измерения сольватационных сил для более длинных и разветвленных молекул, например сквалана, заключенного между поверхностями слюды, показали исчезновение осцилляций. Таким образом, разветвленность молекул может разрушать осциллирующие силы.

Граничная смазка может проявлять два различных отклика на сдвиг, а также на изменение нормального расстояния между ограничивающими стенками. Первый – жидкоподобный, при котором жидкость реагирует на деформацию течением. Второй – твердоподобный, характеризуемый наблюдаемым развитием предела текучести в сжатой жидкости, проявляющегося в отсутствии деформации до достижения критического значения сдвигового напряжения, что приводит к прерывистому движению (*stick-slip*) [4, 50, 64]. Прерывистый режим характеризуется перемежающимися остановками (*стик*) и проскальзываниями (*слип*), и

наблюдается только для скоростей движущейся подложки и температур меньших некоторого критического значения.

Динамика жидкости на границе раздела и в особенности при ограничении значительно изменяется, становясь более “медлительной” [4, 50, 64–66]. Подвижность молекул в сжатых пленках значительно снижается по сравнению с объемными жидкостями. Это проявляется в уменьшении коэффициента диффузии и в увеличении вязкости и молекулярных времен релаксации. “Эффективная” вязкость может быть в  $10^5$  раз больше, а времена релаксации в  $10^{10}$  раз длиннее, чем объемные значения. Более того, молекулярная архитектура также влияет на динамику сжатой жидкости. Например, выявлено, что длинные цепные молекулы являются более медленными, чем короткие.

Моделирование методом МД подтверждает экспериментальные данные [4, 7, 50, 63, 65–67]. Результаты моделирования двух пластин, разделенных леннард-джонсовскими (ЛД) жидкостями, показывают, что для пленок, толщина которых менее 6 – 10 молекулярных диаметров, молекулы между стенками упорядочиваются в квазидискретные слои, при этом коэффициент диффузии уменьшается, а вязкость возрастает. Для атомарно-структурированных поверхностей предсказано существование резкого фазового перехода жидкость–твердое тело в пленках толщиной менее 6 молекулярных диаметров. При этом молекулы становятся упорядоченными как перпендикулярно, так и параллельно пластинам. Однако горизонтальное упорядочение исчезает для неструктурированных, т. е. математически гладких стенок. Как и в экспериментах, были выявлены сильно выраженные квантованные пределы текучести для структурированных поверхностей. Они также исчезали для неструктурированных пластин. Вычисления ясно указывают на важность атомарной структуры или “гранулярности” реальных поверхностей при изучении пленок, которые сами имеют такие же атомарные размеры.

В работах [65, 66], используя большой канонический ансамбль, исследованы равновесные свойства *n*-гексадекана и сквалана, заключенных между жесткими золотыми поверхностями. Как для прямых молекул, так и для разветвлен-

ных были найдены осцилляции плотности сжатых жидкостей, указывающие на наличие слоев (см. рис. 1.1). Число слоев зависит от расстояния между поверхностями. Пленка п-гексадекана имеет улучшенный порядок слоев, а также более высокую степень упорядочения молекул в плоскости (рис. 1.2) по сравнению с найденными для сквалана. Последний проявляет высокую тенденцию по взаимному проникновению молекул из различных слоев, что показано на рис. 1.1.

В работах [68, 69] методом МД изучались динамические процессы в граничных пленках смазок, а именно переход жидкости в твердоподобное состояние и прерывистый режим трения. Результаты для простых ЛД жидкостей указывают на то, что статические поверхности индуцируют кристаллический порядок в пленке [68]. Прерывистое движение включает периодическое плавление, вызванное сдвигом, и рекристаллизацию пленки. Однородное движение возникает при высоких скоростях, когда пленка не имеет достаточно времени для упорядочения. Эти результаты указывают на то, что причиной прерывистого движения является термодинамическая неустойчивость состояния скольжения, а не динамическая неустойчивость, как предполагалось ранее. Также изучая линейные цепные молекулы, авторы в [69] установили, что при малых расстояниях между стенками пленка переходит в стеклообразное состояние, характеризуемое быстрым увеличением времен релаксации. Это проявляется в изменении коэффициента диффузии и в отклике на сдвиг. Вязкость проявляет степенную зависимость от скорости сдвига, что также наблюдалось в экспериментах.

В последнее время внимание исследователей привлекают свойства граничных пленок между поверхностями, имеющими атомарную шероховатость или рельеф [67, 70]. В работе [67] изучалось трение атомарно-гладких и атомарно-шероховатых адгезивных и отталкивающих золотых поверхностей, разделенных ультратонкой пленкой гексадекана (рис. 1.3).

Как и в описанных выше работах, для гладких поверхностей наблюдается образование слоев, что можно увидеть на рис. 1.4. Однако наличие атомарного рельефа приводит к разрушению вертикального порядка (рис. 1.4, левая и цент-

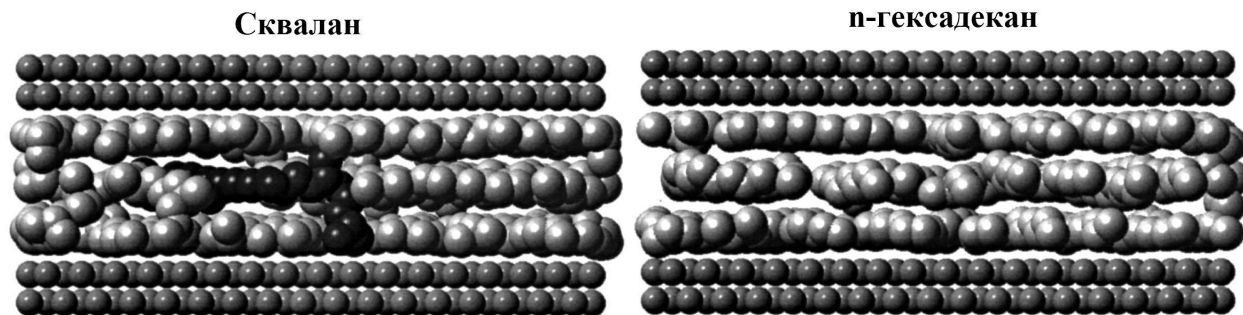


Рис. 1.1. Вид сбоку пленок сквалана (слева) и п-гексадекана (справа), иллюстрирующий молекулярное межслойное взаимное проникновение (темные области) в пленке сквалана. Маленькие шарики соответствуют атомам золота [65]



Рис. 1.2. Вид сверху граничных слоев сквалана (слева) и п-гексадекана (справа), соответствующих равновесным пленкам, содержащим 4 слоя. Сжатая жидкость находится в области между сплошными линиями. Можно отметить улучшенный внутри- и межмолекулярный порядок в пленке п-гексадекана [65]

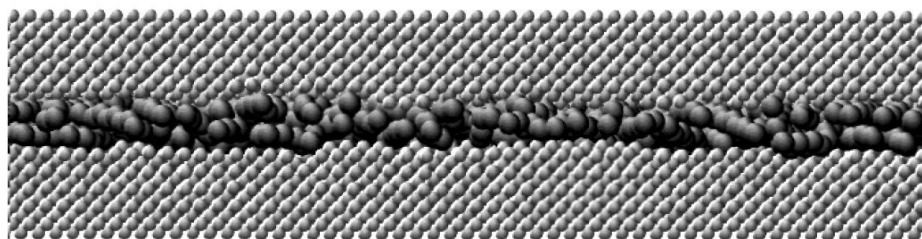


Рис. 1.3. Атомарно-шероховатые золотые поверхности, разделенные молекулами гексадекана [67]

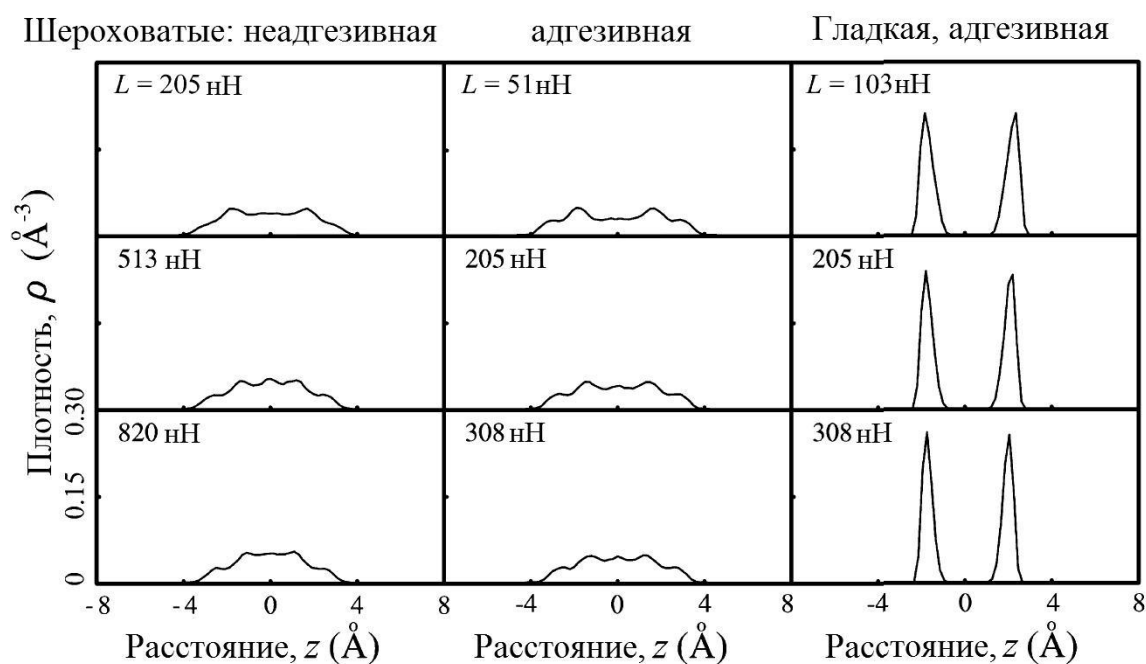


Рис. 1.4. Профили плотности сегментов гексадекана в зависимости от расстояния вдоль оси, нормальной к твердым плоскостям, для некоторых значений приложенной нагрузки. Левый рисунок соответствует случаю неадгезивных шероховатых поверхностей. Центральная и правая панели отвечают адгезивной шероховатой и адгезивной гладкой поверхностям, соответственно [67]

ральная панели) вне зависимости от типа взаимодействий молекул жидкости с поверхностями. Также в работе [67] обнаружено, что атомарный рельеф нарушает упорядочение в плоскости, что представлено на рис. 1.5. Кроме того, в работе [70] было показано, что наличие атомарной шероховатости может значительно влиять на силы адгезии между поверхностями, разделенными молекулами жидкости. А именно, рельеф поверхностей уменьшает силу адгезии вследствие снижения реальной площади контакта.

Согласно экспериментам [50, 64] и численным исследованиям [67] поведение силы трения при различных нагрузках, действующих на сдвигаемые поверхности, подчиняется макроскопическому закону Амонтона, т. е. имеет линейную зависимость. Наличие атомарного рельефа, тип взаимодействия молекул жидкости с поверхностью и вариации температуры приводят лишь к количественным изменениям, но качественно не изменяют поведение силы трения с нагрузкой. Зависимости сдвиговых напряжений от нагрузки могут иметь более сложный, нелинейный вид, представленный на рис. 1.6 [50]. Его происхождение объясняется с помощью модели “булыжной мостовой” [6].

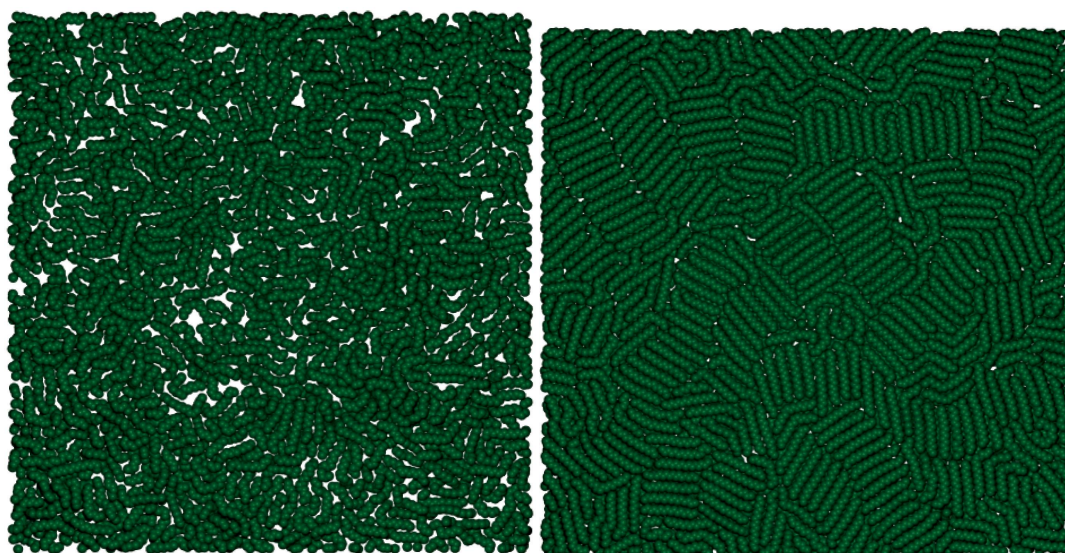


Рис. 1.5. Вид сверху молекулярных конфигураций в области контакта твердых поверхностей. Левый рисунок соответствует шероховатой, а правый — гладкой поверхностям. Оба случая для адгезивных взаимодействий между молекулами гексадекана и атомами золота [67]

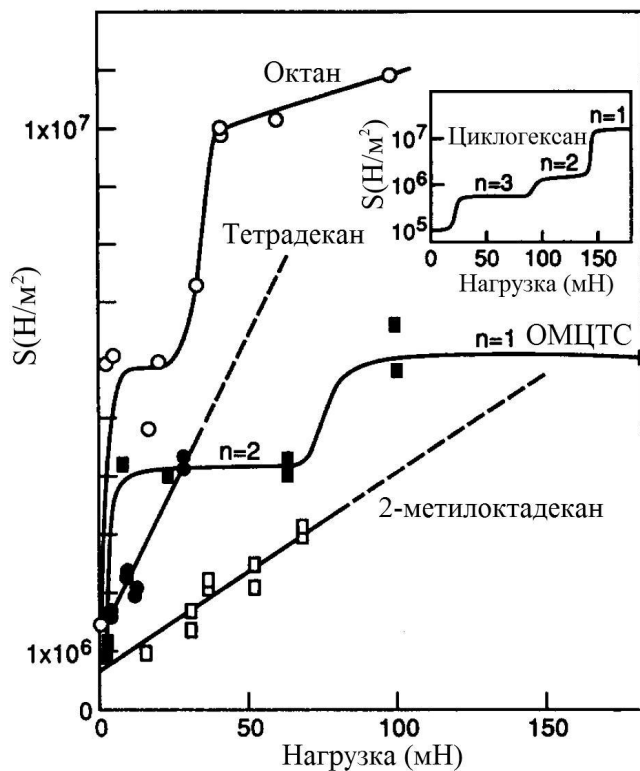


Рис. 1.6. Изменения сдвигового напряжения с нагрузкой в стационарном состоянии для твердоподобных пленок [50]

### 1.1.2. Особенности поведения ультратонкой пленки воды

До сих пор рассматривались углеводородные молекулы. Свойства других жидкостей, находящихся в ограниченных объемах, также представляет значительный интерес. В частности, в последнее время быстро развивается область трибологии, изучающая биосистемы, например, механизмы смазывания в суставах [8]. Оказывается, что в природе обычно встречаются смазывающие системы, основанные на воде. По своим характеристикам они оставляют далеко позади углеводородные смазки, используемые в большинстве устройств, изготовленных человеком. Создание смазок, подобных естественным, является на сегодняшний день важной нерешенной задачей [8].

Ее решение требует понимания молекулярных свойств воды. Следует отметить, что вода — необычное вещество [52, 71]. Для жидкости с низкой молекулярной массой вода имеет неожиданно высокие температуры плавления и кипения



и удельную теплоту испарения. Максимум плотности при 4 °С и необычное явление, что твердая вода (лед) легче жидкой, указывают на то, что молекулы льда предпочитают находиться на большем расстоянии друг от друга, чем в жидкости. Перечисленные свойства воды объясняются присутствием очень сильных и зависящих от ориентации межмолекулярных связей, называемых водородными.

Что касается трибологических свойств, то введение монослоя молекул воды (толщиной только лишь в 0.25 нм) между атомарно-гладкими поверхностями слюды АПС обуславливает уменьшение трения более чем на порядок величины [4, 50, 52]. Коэффициент трения уменьшается до 0.01 – 0.02 — значения, отвечающего необычно низкому трению льда. Эффективность монослоя молекул воды в уменьшении силы трения приписывается “гидрофильности” поверхности слюды (слюда “смачивается” водой) и существованию сильно отталкивающей короткодействующей силы гидратации между такими поверхностями в водных растворах, которая эффективно исключает вклад в силу трения, контролируемый адгезией. Для описанных условий сила трения подчиняется первому закону Амонтона, т. е. она пропорциональна внешней нагрузке.

С теоретической стороны поведение сжатых молекул воды интенсивно изучалось с использованием МД метода на протяжении последних лет [72–78]. В данных работах рассмотрены равновесные структурные и динамические свойства нескольких моделей воды в ограничивающих порах разнообразных форм.

Моделирование ТРЗР молекул воды в гидрофобной цилиндрической полости различных радиусов [72] и SPC/E молекул в гидрофильной цилиндрической поре из высококремнезёмистого стекла [73, 74] показало неравномерное распределение молекул воды, проявляющееся в осциллирующих профилях плотности. В первом случае формируются нечетко выраженные концентрические слои, и подвижность молекул, определяемая коэффициентом диффузии, значительно снижается с уменьшением радиуса полости. Во втором случае вода адсорбируется, образуется двойной слой и может наблюдаться аномальная диффузия. Аналогично МД моделирование SPC/E молекул воды, ограниченных в геле крем-

ниевой кислоты [75], показывает образование слоя воды вокруг гидрофильных кварцевых частиц. Однако формирование второго слоя не наблюдается ни при высокой, ни при низкой плотности, что объясняется высокой шероховатостью поверхности кварца. МД моделирование адсорбции SPC/E воды в притягивающих и отталкивающих щелевидных порах [76] также обнаруживает образование слоев без упорядочения в плоскости для обоих типов пор при высоких плотностях молекул. Согласно полученным результатам тип взаимодействий между молекулами воды и поверхностями может значительно влиять на поведение ограниченной жидкости. Аналогично моделирование SPC воды, сжатой в междоменной области многодоменного BphC энзима [77] подсказывает, что локальная кривизна поверхности и гидрофобность имеют значительное влияние на структуру и динамику воды. Таким образом, МД моделирование показывает, что вода в ограниченных объемах проявляет общие особенности ограниченных жидкостей.

## **1.2. Трение и износ графитовых систем**

### **1.2.1. Явление суперсмазывания**

Графит, особенно его высокоориентированная пиролитическая форма (ВО-ПГ) широко используется в экспериментах, рассматривающих трение и износ на атомарном уровне [11, 41–46, 79–81]. Замечательной особенностью типичной фрикционной петли, полученной с помощью вольфрамового зонда ФСМ, сканирующего графитовую поверхность, является ее атомарная периодичность [11, 82], указывающая, что процесс скольжения не является однородным, а имеет место атомарное прерывистое движение. Данный факт является довольно неожиданным, поскольку контакт с поверхностью формируется большим количеством атомов зонда, и периодическое поведение должно размыться. Одним из объяснений атомарной периодичности в ранних исследованиях явилось предположение, что зонд ФСМ тянет графитовый кусочек по поверхности [11]. Однако позднее это объяснение пришлось отбросить [82], поскольку атомарно-периодическое тре-

ние обнаружили для материалов, не состоящих из слоев, где образование кусочка является невозможным.

Диенвибел с сотрудниками [5, 12] провел измерение трения вольфрамового зонда, скользящего по поверхности графита при тестировании нового ФСМ, имеющего разрешающую способность латеральной силы до 15 пН. Основной особенностью используемого ФСМ является специальный датчик силы трения – Триболевер (Tribolever) (рис. 1.7). В нем обеспечено сочетание симметричных пружин с малыми коэффициентами упругости в двух латеральных направлениях с высокой жесткостью в нормальном направлении, чтобы предотвратить явление “прыжка для контакта”. Вольфрамовый зонд приклеен к Триболеверу с использованием серебряной эпоксидной смолы и выступает на 50 – 60 мкм из устройства. Используя четыре стекловолоконных интерферометра, можно наблюдать за смещением зонда Триболевера.

Авторы выполнили измерения силы трения для поверхности ВОПГ. Благодаря особенному устройству зонда с Триболевером легко производить измерения в любом направлении скольжения. Поэтому было проведено изучение силы трения в зависимости от ориентации кристаллических решеток зонд–образец. Типичные результаты представлены на рис. 1.8.

Латеральная сила на рис. 1.8а проявляет четко выделенное прерывистое движение атомарного масштаба. В каждый момент времени, когда сила превышает некоторое критическое значение, зонд проскальзывает на один период постоянной решетки графитовой подложки. Площадь, заключенная внутри фрикционной петли, соответствует энергии, необратимо диссипированной при скольжении. Эта же площадь, разделенная на двойную величину ширины петли, соответствует средней диссипативной силе трения, ощущаемой зондом, равной  $203 \pm 20$  пН. На рис. 1.8б представлены ФСМ измерения при тех же условиях, что и на рис. 1.8а, но для графитовой подложки, повернутой на  $12^\circ$  по часовой стрелке вокруг оси, нормальной к поверхности и параллельной зонду. Это привело к уменьшению силы трения более, чем на порядок величины до  $15.2 \pm 15$  пН.

Поворот образца в противоположном направлении приводит к уменьшению силы трения почти до нулевого значения (рис. 1.8в).

Из описанных результатов можно заключить, что авторы наблюдали так называемое суперсмазывание, проявляющееся в уменьшении трения на порядки величины при изменении направления сканирования зонда. Средняя сила трения имеет значительную зависимость от направления сканирования графитового образца. Эти зависимости, представленные на рис. 1.9, состоят из двух узких угловых областей с высоким трением, разделенных широким интервалом углов с трением, близким к нулю. Расстояние между двумя пиками трения согласуется с шестидесятиградусной симметрией индивидуальных атомных слоев в решетке графита. Данный факт и хорошее соответствие экспериментальных результатов и численного моделирования, выполненного для модифицированной модели Томлинсона [83], являются главными причинами, чтобы утверждать, что суперсмазывание имеет место между графитовым образцом и графитовым кусочком, прикрепленным к зонду. Для двух ориентаций, соответствующих фрикционным пикам, решетки кусочка и подложки превосходно ориентированы, в то время как они несоизмеримы для промежуточных углов.

Однако в описанных экспериментах нет надежного подтверждения существования кусочка, прикрепленного к зонду. Визуализация зонда ФСМ, используя просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) с высокой разрешающей способностью, не позволила провести его тщательное исследование [5, 12]. Это связано с тем, что измерения проводились в открытых условиях, а не в вакууме, что привело к покрытию зонда аморфным слоем оксида. Последний почти полностью удалялся электронным излучением после нескольких минут работы ПЭМ, и кусочек графита мог быть ликвидирован с этим аморфным слоем. Более того, авторы отмечают, что эксперименты, в которых получен рис. 1.9, не воспроизводимы, и являются скорее исключением, чем правилом. Таким образом, существует необходимость более достоверного подтверждения существования кусочка, прикрепленного к зонду ФСМ, и определения условий его образования.

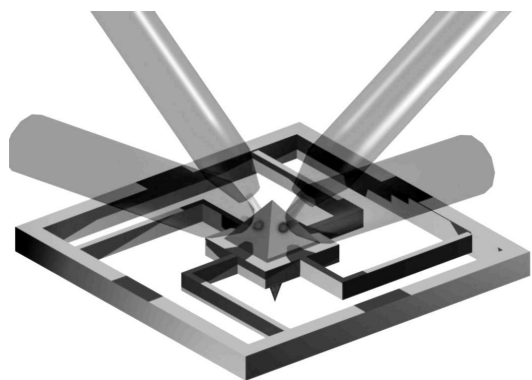


Рис. 1.7. Модель кремниевого Триболевера. Четыре ножки, помещенные симметрично вокруг центральной пирамиды (которая выполняет роль зеркал для интерферометров), образуют набор одинаково чувствительных пружин в направлениях  $x$  и  $y$ . Вольфрамовый зонд направлен вниз [5, 12]

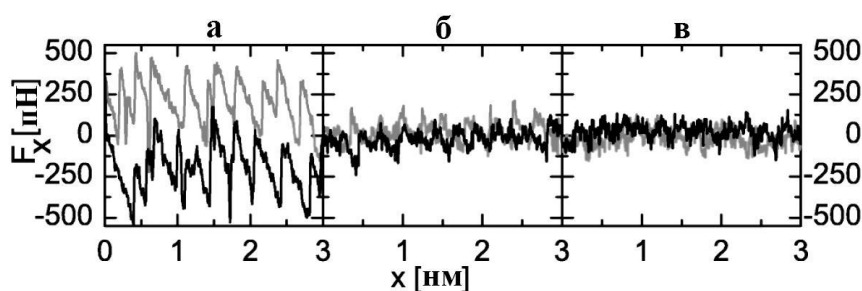


Рис. 1.8. Фрикционные петли (черный цвет — прямое, серый — обратное сканирование), измеренные вдоль направления сканирования для следующих углов ориентации зонд—поверхность: а)  $60^\circ$ , б)  $72^\circ$ , в)  $38^\circ$ . Нормальная сила равна  $18 \text{ нН}$  [5, 12]

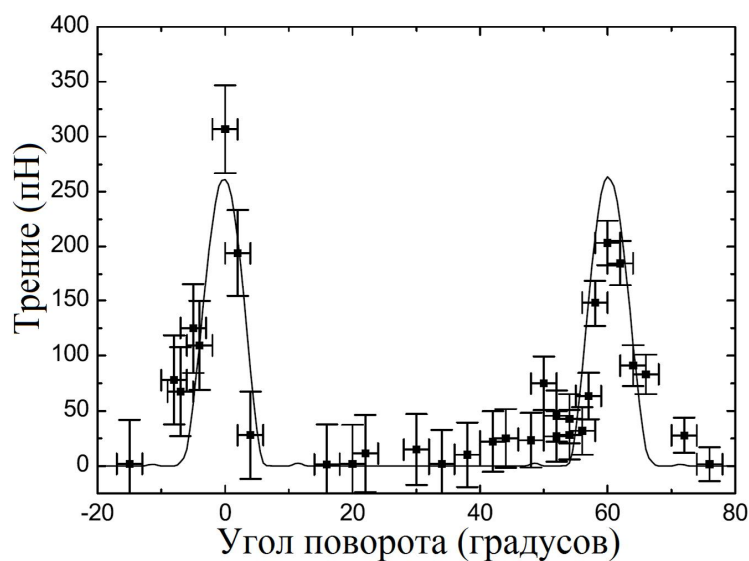


Рис. 1.9. Средняя сила трения в зависимости от угла поворота графитового образца вокруг оси, нормальной к поверхности образца [12]

### 1.2.2. Микромеханическое раскалывание графита

Кроме описанных выше экспериментов, расслоение графита часто используется для получения атомарно-гладких поверхностей [5, 12, 42, 81]. Раскалывание графита обычно рассматривается в упомянутом прикладном контексте. Однако понимание подробностей физики этого процесса и разъяснение влияния различных факторов на его протекание может быть ценным для оптимизации микромеханического расслоения — методики, позволившей открыть графен [26].

Графен — один слой атомов углерода, плотно упакованных в гексагональную решетку. Теоретически его зонная структура и электронные свойства изучаются на протяжении шестидесяти лет, и было показано, что графен может проявлять необычное электронное поведение [84, 85]. Его недавнее экспериментальное открытие дало возможность проверить теоретические модели, и некоторые из предсказанных свойств подтвердились. Например, носители заряда в графене ведут себя как безмассовые фермионы Дирака [86], и наблюдались такие явления, как неприемлемость аппроксимации Борна-Оппенгеймера [87] и квантовый эффект Холла при комнатной температуре [88]. Благодаря экстраординарным свойствам, отмеченным выше, в литературе графен почти всегда рассматривается с перспективы электронного поведения и как возможный основной электронный материал “после эпохи кремния” [84, 85].

Графену всё еще присуща проблема, которая часто является общей для новых материалов — отсутствие метода получения с высокой выработкой. Недавно был достигнут значительный прогресс в развитии некоторых эпитаксиальных технологий [53]. Однако полный цикл выращивания одного слоя графена еще не был продемонстрирован. Стандартной процедурой получения графена является микромеханическое скалывание, часто называемое “скотч-технологией” [26, 84]. Используя неоднократное расслоение графитового образца с помощью адгезивной ленты, данный метод позволяет расщепить этот слоистый материал на индивидуальные атомные плоскости. Скотч-технология все еще остается основной

методикой, используемой большинством экспериментальных групп для производства высококачественных образцов графена [53, 89, 90].

В последнее время разработаны новые эффективные методы получения графена, также основанные на расслоении графита [91–93]. В работе [91] авторы предложили метод получения графена дисперсией и расслоением графита в органических растворителях, таких как N-метил-пирролидон. Солвотермальный метод, в котором расширенный после тепловой обработки графит расслаивается в высокополярном органическом растворителе путем ультразвукового воздействия, представлен в [92]. Другим методом является использование электростатических сил [93], схематически представленное на рис. 1.10. В данном подходе производится нанесение нанометрового рельефа на поверхности ВОПГ диска с использованием литографических методик с последующим реактивным ионным травлением (рис. 1.10а). Структурированный ВОПГ диск служит шаблоном и приводится в контакт с Si/SiO<sub>2</sub> подложкой. Электрическое напряжение, приложенное между ВОПГ и кремнием, приводит к появлению сил притяжения, действующих между графитовым рельефом и кремниевой подложкой (рис. 1.10б). При отводе ВОПГ шаблона от подложки в вертикальном направлении электростатическая сила расслаивает графит и прикрепляет графеновые частицы, содержащие несколько слоев, на подложку (рис. 1.10в). Малая глубина экранирования в ВОПГ (менее 0.5 нм) удостоверяет, что электростатическая сила в данном процессе действует только на самые внешние слои графена во время цикла расслоения. В будущем данная методика в комбинации с другими нанолитографическими подходами может быть использована для производства больших интегральных схем, основанных на графене.

Таким образом, понимание раскалывания графита является важным как для описания суперсмазывания, так и получения графена. Однако существует недостаток его теоретических исследований. Модели низкого трения графита часто основаны на предположении присутствия отколотых слоев графена [5, 83, 94, 95]. В литературе можно найти моделирование наноиндентации графита методами

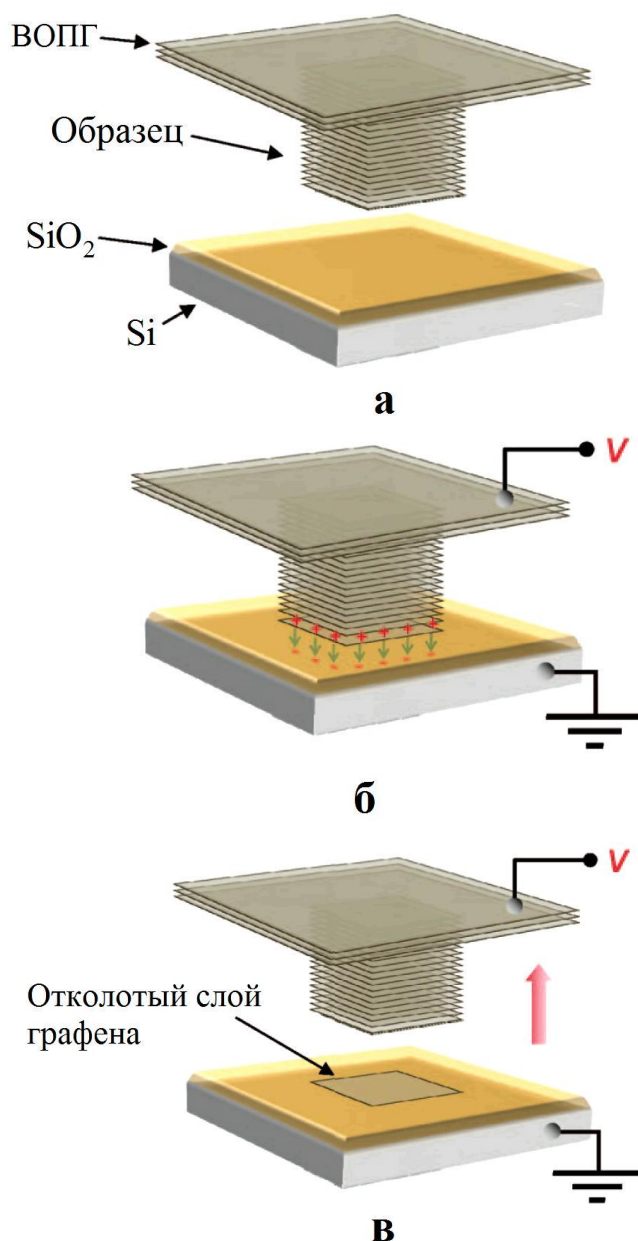


Рис. 1.10. Схема расслоения графитового образца, с нанесенным рельефом, с использованием электростатических сил. Оно включает следующие этапы: а) начальная установка, в которой рельефные структуры находятся на ВОПГ шаблоне, б) приложение напряжения между ВОПГ шаблоном и кремниевой подложкой, после чего они приводятся в контакт, в) расслоение графена электростатической силой при отводе ВОПГ шаблона от подложки [93]



классической МД [96–98] или граничных элементов [99]. Алмазный и виртуальные инденторы [97–99] использованы с целью определения механических свойств графита [96,97,99] или для изучения образования межслойных  $sp^3$  связей при высоких давлениях [98]. Однако отталкивающие взаимодействия между индентором и образцом в упомянутых работах не дают возможности получить механическое расслоение графита, которое можно было бы наблюдать для адгезивных зондов. Теоретический анализ раскалывания ВОПГ можно найти в работе [93], но он направлен только лишь на определение величины электрического поля, необходимого для расслоения, и не открывает сопровождающую физику.

Стоит отметить, что достоинством методов получения графена, основанных на расслоении, является выработка кристаллов высокого структурного и электронного качества благодаря отсутствию большого количества дефектов в них. Эксперименты с использованием растрового просвечивающего электронного микроскопа (РПЭМ) указывают на существование в графене изолированных точечных и линейных дефектов [100, 101]. Наличие точечных дефектов связывается с повреждением кристаллической структуры в результате облучения или бомбардировки ионами, а также вследствие взаимодействия с электронным пучком РПЭМ. Понимание условий формирования дефектной структуры графена имеет большое значение при построении устройств на его основе.

Изучение образования дефектов в графене и его разрушения при бомбардировке различными частицами также может служить первым этапом на пути к пониманию процесса разрушения графита потоком плазмы, представляющего интерес при исследовании ядерного синтеза [102, 103]. В экспериментальных установках и термоядерных реакторах под воздействием потоков плазмы происходит разрушение дивертора, изготовленного из графита. В контексте этой задачи проведен ряд компьютерных экспериментов с использованием МД [102–104]. Изучались процессы бомбардировки пластинки графена одиночными атомами изотопов водорода [102], а также облучение графитового образца последовательностью этих же частиц [103]. В моделях использовалась новая версия потенци-

ала Бреннера и рассматривался микроканонический статистический ансамбль. Определены энергии и массы частиц, при которых происходит их отражение, поглощение или проникновение в графеновую пластинку, а также разрушение графитового образца. Недостатками численных экспериментов в [102, 103] являются применение только лишь короткодействующего потенциала Бреннера для взаимодействий между налетающими частицами и атомами углерода, и использование для облучения не пучка частиц, а одиночных атомов, что является маловероятным в экспериментах. Кроме того, на результаты может влиять отсутствие диссипации тепла из указанных систем. С одной стороны, энергия налетающих частиц может преобразоваться в энергию образующихся при столкновениях дефектов, что наблюдалось в двумерной модели металла, облучаемого металлическими атомами [104]. С другой стороны, вследствие малой толщины графена вероятность быстрого излучения тепла в окружающую среду очень высока [37]. Таким образом, данный вопрос требует дальнейших исследований.

### **1.3. Трение металлических наночастиц**

Выше описаны некоторые экспериментальные результаты, полученные с помощью АПС и ФСМ. Данные методики значительно улучшили понимание атомарных истоков трения. Однако они имеют следующие недостатки [9, 44, 46]:

1. Несмотря на то, что тип образца может быть выбран свободно, доступные в продаже зонды ФСМ обычно представлены узким набором материалов — кремнием, оксидом и нитридом кремния, алмазом, что ограничивает число комбинаций изучаемых материалов. Для преодоления данного ограничения, можно осаждать другие материалы на зонд ФСМ. Однако в большинстве случаев такая стратегия приводит к зондам плохого качества и/или неизвестной геометрии.

2. Общей особенностью ФСМ зондов являются аморфные или неупорядоченные наконечники. Вследствие этого очень трудно изучать влияние упорядоченных структур на трение, что может быть важным в определенных системах, в частности, для выявления эффекта суперсмазывания.

3. Фиксированный радиус зондов коммерчески доступных кантилеверов делает сложным анализ эффектов в зависимости от площади контакта. Это приводит к пробелу в экспериментально доступных площадях контакта между значениями в десятки  $\text{нм}^2$  для ФСМ и в десятки тысяч  $\text{мкм}^2$  в АПС экспериментах. К тому же у ФСМ нет возможности прямого и независимого измерения истинной площади контакта границы полосы скольжения. Для этого приходится опираться на реализацию конкретной геометрии контакта и на справедливость некоторых предположений моделей контактной механики.

Новым подходом, способным решить упомянутые трудности, является изучение фрикционных свойств адсорбированных НЧ путем их сдвига зондом АСМ [9] (рис. 1.11). В литературе можно найти множество экспериментальных работ, касающихся манипуляции наноостровков [9, 105–109]. Но большинство из них нацелены на смещение НЧ и не исследуют трибологические процессы.

Количественно измеренные фрикционные свойства НЧ сурьмы, выращенных на ВОПГ и толкаемых зондом АСМ в условиях ультравысокого вакуума (УВ), были недавно описаны в работах [9, 42, 44, 46, 110]. Эксперименты проводились для НЧ с площадями контакта от 7000 до 200000  $\text{нм}^2$ . Одной из найденных особенностей поведения является то, что наноостровки с площадью, меньшей порядка  $10^4 \text{ нм}^2$ , намного легче сдвигать, чем островки с большими площадями. Также результаты указывают на линейную зависимость силы трения от площади контакта, представленную на рис. 1.12, где заполненные квадратные маркеры представляют неокисленные НЧ, постоянно находившиеся в условиях УВ. Эти НЧ проявляют или постоянное конечное сдвиговое напряжение (черные маркеры), или очень малое трение (красные маркеры). Открытые символы (треугольники или кружки) представляют НЧ, которые были подвержены воздействию окружающей среды перед измерением трения. Треугольники (серые) расположены на линии конечного сдвигового напряжения, в то время как кружки (синие) образуют вторую ветвь высоких значений сдвиговых напряжений. Наклон линии, представленной черными символами, составляет приблизительно  $1.04 \text{ пН/нм}^2$ .



Рис. 1.11. Схема процесса манипуляции. Слева: зонд АСМ, сканирующий поверхность в контактном режиме, приближается к НЧ. Справа: зонд толкает НЧ вдоль пути сканирования. Дополнительный изгиб зонда наблюдается вследствие латеральной силы, действующей на него со стороны НЧ [46]

Авторы работ [42, 44, 46] наблюдали так называемый “фрикционный дуализм”, при котором некоторые частицы с площадями более, чем  $10^4$  нм<sup>2</sup>, предполагают состояние с очень низким значением силы трения, лежащим за пределами возможностей измерительной аппаратуры, в то время как другие НЧ показывают конечное трение. Состояние низкого трения может быть аналогичным суперсмазыванию, описанному выше. Однако не существует ясного объяснения наблюдаемого поведения. В ранних работах [9, 110] низкое трение малых НЧ главным образом приписывалось их компактной аморфной структуре и несоизмеримости с подложкой, в отличие от больших наностроек, которые часто являются разветвленными и могут не перемещаться как жесткие объекты, таким образом обеспечивая новый путь для диссипации энергии. В то время как в работах [42, 46] сосуществование двух фрикционных состояний относится на счет присутствия молекул загрязнений, и структура НЧ не рассматривается как критический фактор, определяющий наблюдаемое поведение. Окисление поверхностей нанокластеров имеет результатом десятикратное увеличение трения для некоторых НЧ. Однако не все НЧ были подвержены влиянию воздуха, поскольку результаты некоторых измерения (треугольники на рис. 1.12) не изменились.

Упомянутая неоднозначность интерпретации экспериментальных данных

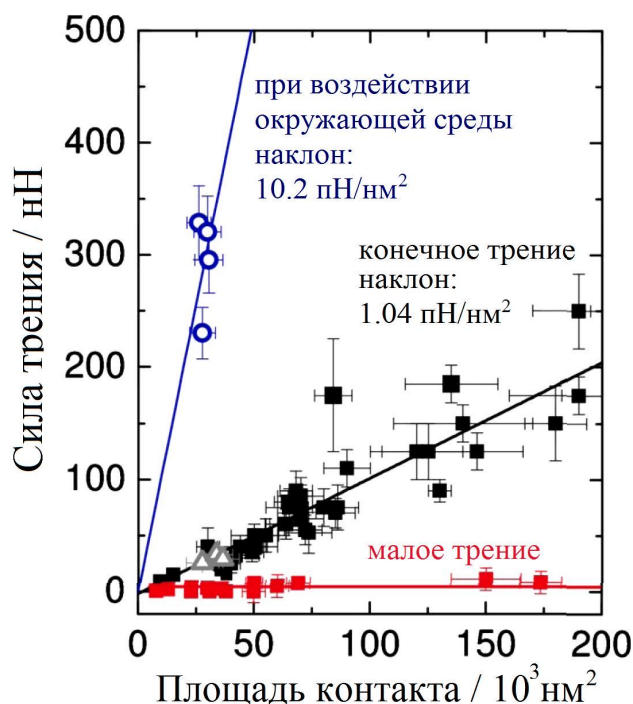


Рис. 1.12. Сила трения в зависимости от площади контакта, измеренная для Sb НЧ, сдвигаемых на ВОПГ подложке [46]

указывает на потребность дополнительных, в частности теоретических исследований. Существующие аналитические или получисленные модели [9, 110, 111] могут обеспечить некоторые оценки экспериментально наблюдаемых величин. Но они основаны на большом количестве предположений и, таким образом, могут быть не способными дать однозначную трактовку экспериментов. Что касается численного рассмотрения трения адсорбированных металлических НЧ, то оно фактически отсутствует. Можно отметить *ab initio* рассмотрение поведения Sb НЧ на поверхности ВОПГ [49]. Однако непосредственное сравнение результатов данного подхода с экспериментами является неадекватным вследствие значительного различия во временных и пространственных масштабах систем. В литературе вычисления методом МД, относящиеся к движению металлических наноостровков на поверхности графита, главным образом касаются их диффузии, и исследуются нанокластеры, имеющие до нескольких сотен атомов [112–114]. В работе [115] рассматривается т. н. баллистическое трение золотых НЧ, когда последние движутся со скоростями порядка 100 м/с. Однако в компьютерных эк-

спериментах не производится измерение величин, которые можно было бы сравнить с экспериментами, и аналогично [112–114] рассмотрены НЧ малых размеров, до 3000 атомов. Такие малые системы не подходят для изучения трибологических свойств, наблюдаемых в экспериментах. Размеры НЧ должны хотя бы на порядок превышать отмеченные значения.

Приведенная выше информация указывает на необходимость проведения теоретического исследования трения металлических НЧ на графитовых поверхностях. Рассмотрение различных металлов, а не только сурьмы, также представляет значительный интерес. Это связано с быстрым развитием новых экспериментальных методик синтеза НЧ различных материалов, например, Ag [116, 117], Ni [118], Pt [119] и других, делая эти материалы возможными кандидатами для будущих манипуляционных экспериментов.

Также в литературе наблюдается возрастающий интерес, направленный на понимание взаимодействий графена с различными нанообъектами, поскольку они могут изменять электронные свойства и структуру этого материала, что может быть ценным для будущих наноустройств [120–124]. В этой связи общее поведение и трибологические свойства наноостровков, адсорбированных не только на поверхности ВОПГ, но и на графене представляют значительный интерес.

## **Выводы к разделу 1**

Проведенный анализ литературных источников позволяет сделать следующие выводы:

1. Свойства молекулярно-тонких пленок, заключенных в малых пространствах, могут быть очень сложными. Они зависят от структуры жидкости, структуры и соизмеримости поверхностей, потенциала взаимодействия поверхность—жидкость, давления между поверхностями, направления сдвига, скорости сдвига. Трибологические свойства ультратонкой пленки воды представляют особый интерес вследствие ее уникальных свойств, для которых пока не существует однозначного объяснения.

2. Несмотря на косвенные доказательства гипотезы о существовании отколотого нанокусочка, объясняющей экспериментальные результаты суперсмазывания, в литературе отсутствует достоверное подтверждение данной гипотезы.

3. Микромеханическое раскалывание графита является основой для многих методов получения образцов графена высокого структурного и электронного качества. Несмотря на практическую важность, имеется недостаток теоретических исследований влияния различных факторов на данный процесс. Понимание последнего может содействовать подбору условий получения образцов с желаемыми характеристиками и разработке новых методов получения графена с высокой выработкой. Имеется необходимость в дополнительных исследованиях влияния различных факторов, например, температуры, на данный процесс.

4. Дефекты в графене значительно ухудшают его электронные свойства. Понимание механизмов и обнаружение причин и условий их образования поможет научиться управлять дефектами в графене.

5. Эксперименты по изучению трения НЧ антимонония на поверхности ВОПГ указывают на их интересные трибологические свойства, в частности, на возможность наблюдения суперсмазывания НЧ. Понимание взаимодействия различных нанобъектов с графеном представляет интерес для построения будущих наноустройств. Отсутствие в литературе соответствующих теоретических исследований указывает на необходимость их проведения. Первым шагом на пути полного понимания указанных явлений может быть рассмотрение НЧ, адсорбированных на графене.

## РАЗДЕЛ 2

### УЛЬТРАТОНКАЯ ПЛЁНКА ВОДЫ, СЖАТАЯ МЕЖДУ АЛМАЗНЫМИ ПОВЕРХНОСТЯМИ

Как отмечалось в подразделе 1.1, исходя из примеров биологических систем, жидкие смазки с превосходными смазывающими характеристиками могут быть получены на основе воды [50, 52]. Однако на практике еще не удалось воспроизвести смазок такого типа, поскольку до конца не определена физическая основа их уникальных свойств. Первым шагом на пути ее выявления может быть изучение трения чистых пленок воды, понимание которого даст возможность дальнейшего анализа более сложных систем, соответствующих реальным смазкам.

В данном разделе описывается моделирование ультратонкой пленки воды, сжатой между абсолютно жесткими алмазными поверхностями, методом классической МД. Целью расчетов является сравнение трибологических свойств пленки, молекулы которой представлены TIP4P моделью, с экспериментальными данными, полученными для различных типов смазок. Рассмотрены случаи атомарно-гладких и имеющих атомарный рельеф алмазных пластин. Данное исследование имеет дело не только с равновесными структурными и динамическими свойствами воды, но также с трибологическими характеристиками, которые не были включены в описанные в подразделе 1.1 модели [72–77]. Получены зависимости силы трения, действующей на верхнюю алмазную пластину, а также коэффициента диффузии молекул воды от внешней нагрузки и времени для обоих типов поверхностей, разделенных одним и двумя слоями молекул воды. Результаты указывают на следствия использования аппроксимации абсолютно жестких поверхностей в модели [27, 125, 126], а также проливают свет на влияние атомарного рельефа на структуру граничных пленок воды [28, 127].



## 2.1. Модель исследуемой системы [27, 28]

### 2.1.1. Общая схема

Модели систем, рассмотренные в работах [72–77], нацелены главным образом на описание экспериментальных исследований воды в пористой среде. Поэтому ограничивающие стенки закреплены, а также в некоторых работах модель состоит как из поры, так и из объемной области жидкости, чтобы обеспечить равновесные условия между объемной фазой и жидкостью, находящейся в поре [66, 76]. Однако в данном исследовании модель построена таким образом, чтобы описать эксперименты, в которых используется АПС. В них радиус контактной области двух атомарно-гладких поверхностей имеет размеры порядка микрометров, расстояние между пластинами может изменяться с изменением нормальной нагрузки, и верхняя поверхность может перемещаться [4, 51]. Когда две стенки скользят друг относительно друга под действием внешних сил, над системой производится работа. Обычно она преобразуется в тепло, которое должно быть отведено из области контакта. Основная его часть диссипируется в объем ограничивающих пленку пластин [4, 7] благодаря относительно большой площади контакта. Следовательно, для моделирования АПС экспериментов соединение щели малых размеров с объемной жидкостью не отражает указанной стороны экспериментов и, таким образом, не является удовлетворительным подходом. Более подходящий выбор состоит в наложении периодических граничных условий в горизонтальной плоскости, а отвод тепла обеспечивается путем соединения частиц с тепловой ванной. Описанный подход используется в ряде работ [4, 68, 69], в которых рассматривается планарная куэттовская геометрия. Схожая модель представлена в данном разделе [27, 28].

Тонкая пленка молекул воды сжата между двумя твердыми стенками с периодическими граничными условиями в плоскости пластин. Каждая стенка состоит из 1152 атомов, образующих две (001) кристаллографические плоскости

с алмазной решеткой. Хотя экспериментальное изучение трения алмазных поверхностей, разделенных ультратонкой пленкой воды еще не проводились, но алмаз прозрачен для видимого света и, следовательно, может быть использован в АПС. Стенки рассматриваются как абсолютно жесткие, и их упругость не включена в модель. Однако учитывая, что алмаз является одним из наиболее твердых материалов, решено проверить данную аппроксимацию. Изучается пленка воды толщиной в один и два молекулярных диаметра. В начале вычислений один слой воды состоит из 196 молекул. Максимально число частиц, включенных в моделирование, составляет 2696.

На рис. 2.1 представлены начальные конфигурации изучаемой системы для обоих значений толщины пленки. Начальное состояние пленки и кристаллической пластины (вид сверху в отрицательном направлении оси  $z$ ) показано на рис. 2.2.

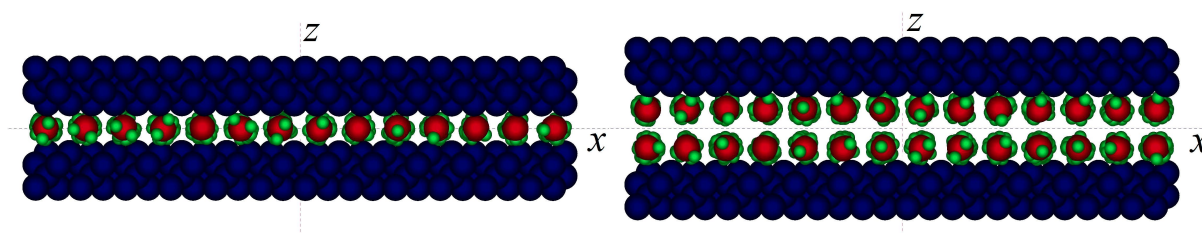


Рис. 2.1. Начальная конфигурация изучаемой системы с одним (слева) и двумя (справа) слоями молекул воды. Атомы углерода, кислорода и водорода показаны как синие, красные и зеленые шарики, соответственно

Эмпирические значения ковалентных радиусов атомов используются при визуализации. Для углерода, кислорода и водорода они равны 77, 73 и 37 пм, соответственно, постоянная решетки алмаза равна 3.567 нм [128]. В начале моделирования молекулы воды располагаются в вершинах простой кубической решетки с постоянной решетки, соответствующей значению плотности  $1048 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ . Ориентация молекул принимает случайные значения, а начальные линейная и угловая скорости имеют фиксированные величины, определяемые температурой, и случайно выбранные направления. Пленка воды и пластины являются несоизмери-

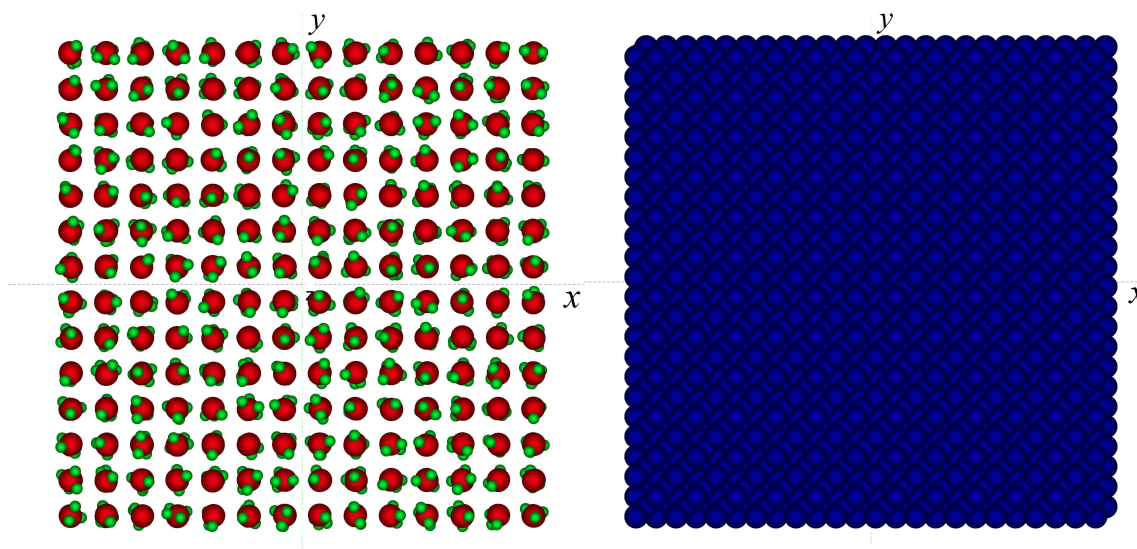


Рис. 2.2. Расположение молекул воды (слева) и форма алмазной пластины (справа) в плоскости  $xy$  в начале моделирования

мыми, поскольку постоянная решетки алмаза не равна начальному расстоянию между молекулами воды. Начальное расстояние (щель) между стенками равно 0.31 нм для одного слоя молекул воды и 0.62 нм для двух слоев. Горизонтальные размеры ячейки моделирования одинаковы в  $x$  и  $y$  направлениях и составляют 4.281 нм.

Для имитации экспериментов моделирование выполняется при постоянной температуре и нагрузке, приложенной к пластинам. Постоянная температура 298 К поддерживается методом ограничения, описанным далее. Внешняя нагрузка моделируется путем приложения постоянной силы  $L$  к каждому атому стенок вдоль оси  $z$ . Используется алгоритм постоянной силы [7], сдвиг имитируется путем приложения постоянной горизонтальной силы сдвига  $F_S$  к каждому атому верхней пластины вдоль оси  $x$ , соответствующей направлению [010].

**Модель воды.** Для объяснения свойств воды необходима картина распределения заряда в ее молекуле. Были предложены разнообразные модели, например, ST2, SPC/E, TIP3P, TIP4P/2005 и др. [130, 131]. Основным требованием к любой модели воды является то, что она должна воспроизводить тетраэдрическую структуру, обусловленную водородными связями. В данной работе используется модель, удовлетворяющая указанному условию, и в которой молекула счи-

тается жесткой, – TIP4P модель [21, 130, 131]. Взаимодействие между жесткими молекулами наиболее легко вводится путем определения на молекуле участков (точек), на которые действуют силы. Результирующая сила для двух молекул будет просто равна сумме сил, действующих между всеми парами точек. Чтобы рассчитать взаимодействие между парами точек достаточно знать расстояние между центрами масс двух молекул и их ориентацию в пространстве.

Модель молекулы представлена на рис. 2.3. Она основывается на четырех точках взаимодействия, расположенных в планарной конфигурации, две из которых – обозначенные М и О – связаны с ядром кислорода, а другие две – обозначенные через Н, – с протонами. Точка М лежит на оси симметрии молекулы между точкой О и линией, соединяющей Н точки.

Расстояния и угол, необходимые для полного определения координат точек, имеют значения:  $r_{ОН} = 0.0957$  нм,  $r_{ОМ} = 0.015$  нм,  $\angle НОН = 104.5^\circ$ . Энергия взаимодействия между двумя молекулами  $i$  и  $j$  состоит из двойной суммы по точкам взаимодействия обеих молекул; вклады в сумму, индексируемые через  $k$  и  $l$ , учитывают кулоновское взаимодействие между электрическими зарядами, присвоенными точкам, а также взаимодействия леннард-джонсовского (ЛД) типа,

$$u_{ij} = \sum_{k \in i} \sum_{l \in j} \left( \frac{q_k q_l}{r_{kl}} + \frac{A_{kl}}{r_{kl}^{12}} - \frac{C_{kl}}{r_{kl}^6} \right), \quad (2.1)$$

где  $\mathbf{r}_{kl} = \mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l$  – расстояние между точками  $k$  и  $l$ ,  $r_{kl} \equiv |\mathbf{r}_{kl}|$ .

Соответствующая сила равна

$$\mathbf{f}_{ij} = \sum_{k \in i} \sum_{l \in j} \left( \frac{q_k q_l}{r_{kl}^3} + \frac{12A_{kl}}{r_{kl}^{14}} - \frac{6C_{kl}}{r_{kl}^8} \right) \mathbf{r}_{kl}. \quad (2.2)$$

Заряды, фигурирующие в потенциальной функции, равны  $q_H = 0.52e$ ,  $q_O = 0$ ,  $q_M = -2q_H$ , где  $e = 1.6 \times 10^{-19}$  Кл. Параметры ЛД части потенциала, действующего только между О точками, равны  $A_{OO} \equiv A = 600 \times 10^{-9}$  (ккал/моль)нм<sup>12</sup>,  $C_{OO} \equiv C = 610 \times 10^{-6}$  (ккал/моль)нм<sup>6</sup>, и  $1$  ккал/моль = 4184 Дж/моль.

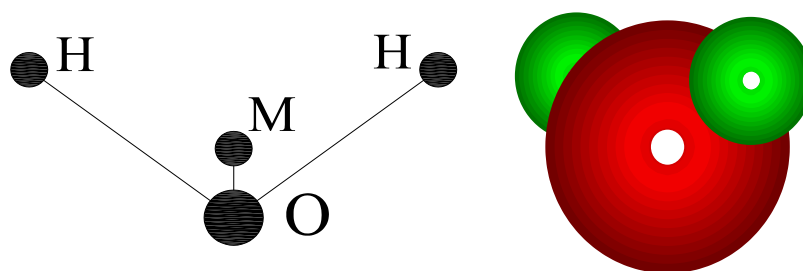


Рис. 2.3. Схематическое изображение TIP4P молекулы воды (слева) [21], вид молекулы при визуализации в программе (справа)

В расчетах используются безразмерные единицы. Единица длины равна  $\sigma = (A/C)^{1/6} = 0.3154$  нм, единица энергии  $\varepsilon = A/(4\sigma)^{12} = 0.155$  ккал/моль, единица массы равна массе молекулы воды  $m = 2.987 \times 10^{-27}$  г, и единица времени  $t_0 = \sqrt{m\sigma^2/\varepsilon} = 5.253 \times 10^{-12}$  с. Также в безразмерных единицах  $q_H = 1$ . Используется временной шаг  $\Delta t = 0.0005$ ; в реальных единицах это значение равно  $2.627 \times 10^{-15}$  с.

При вычислении сил между пленкой и стенками предполагаются только взаимодействия O точки молекулы воды с атомами углерода. Потенциальная энергия имеет ЛД тип

$$u_{ij} = \begin{cases} 4\varepsilon_{CO} \left[ \left( \frac{\sigma_{CO}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{CO}}{r_{ij}} \right)^6 \right], & r_{ij} < r_c \\ 0, & r_{ij} \geq r_c \end{cases}, \quad (2.3)$$

где  $r_c = 0.75$  нм (или 2.38 в безразмерных единицах) — расстояние отсечки, и  $\varepsilon_{CO} = 2, \sigma_{CO} = 0.86$ .

Значения последних параметров выбраны таким образом, чтобы отразить тот экспериментальный факт, что алмаз является гидрофильным [132]. Они соответствуют ситуации, когда силы притяжения между молекулами воды и атомами углерода имеют в два раза большее значение, чем межмолекулярные силы в воде. Взаимодействие между атомами различных пластин не учитывается в данной модели.

### 2.1.2. Уравнения движения

В модели используются классические уравнения движения. Как следствие жесткости алмазных поверхностей, рассматривается движение их центра масс. Уравнения движения для верхней пластины имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} M\ddot{X} &= F_x + F_S N_p, \\ M\ddot{Y} &= F_y, \\ M\ddot{Z} &= F_z + L N_p, \end{aligned} \quad (2.4)$$

где  $X, Y, Z$  – координаты центра масс верхней пластины;

$N_p$  – количество атомов в стенке;

$M = N_p m_C$  – масса пластинки;

$m_C = 0.67$  – атомная масса углерода;

$F_S$  – сила сдвига, действующая на каждый атом верхней алмазной пластины;

$F_x, F_y, F_z$  – компоненты полной силы, действующей на стенки со стороны воды.

Они определяются стандартным способом как сумма производных по соответствующей координате потенциала (2.3) со знаком минус для всех молекул. Уравнения движения для нижней пластины сходны с (2.4). Отличие состоит в том, что в первом уравнении отсутствует компонента, ответственная за сдвиг.

Уравнения трансляционного движения (без компоненты, ответственной за постоянство температуры) для центра масс  $i$ -й молекулы имеют вид:

$$\ddot{\mathbf{r}}_i = \sum_j \mathbf{F}_{ij} + \sum_k \mathbf{f}_{ik}, \quad (2.5)$$

где  $\sum_j \mathbf{F}_{ij}$  – сила, действующая со стороны всех атомов углерода, находящихся не далее  $r_c$  от  $i$ -й молекулы, и она определяется способом, аналогичным для сил, действующих на пластины;

$\sum_k \mathbf{f}_{ik}$  – сила, действующая на  $i$ -ю молекулу со стороны остальных молекул воды внутри расстояния отсечки, она определяется уравнением (2.2).

В модели также учитывается вращательное движение молекул воды, и уравнения вращательного движения выражаются через гамильтоновы кватерни-

оны [21]. Одно из очевидных преимуществ кватернионов – отсутствие тригонометрических функций при построении матрицы вращения. Компоненты угловой скорости  $\omega'_x, \omega'_y, \omega'_z$  связаны с производными по времени от компонент  $q_1, q_2, q_3, q_4$  кватерниона следующим соотношением:

$$\begin{pmatrix} \omega'_x \\ \omega'_y \\ \omega'_z \\ 0 \end{pmatrix} = 2W \begin{pmatrix} \dot{q}_1 \\ \dot{q}_2 \\ \dot{q}_3 \\ \dot{q}_4 \end{pmatrix}, \quad (2.6)$$

где

$$W = \begin{pmatrix} q_4 & q_3 & -q_2 & -q_1 \\ -q_3 & q_4 & q_1 & -q_2 \\ q_2 & -q_1 & q_4 & -q_3 \\ q_1 & q_2 & q_3 & q_4 \end{pmatrix}. \quad (2.7)$$

Уравнения Эйлера, описывающие вращение твердого тела (без слагаемого, отвечающего за постоянство температуры), имеют вид:

$$I_x \dot{\omega}'_x = n_x + (I_y - I_z) \omega'_y \omega'_z \quad (2.8)$$

и аналогично для компонент  $x, y$ . В (2.8)  $\mathbf{n}$  – момент сил, действующих на тело,  $I_x, I_y, I_z$  – главные моменты инерции молекулы,  $I_y = m_O z_O^2 + 2m_H z_H^2 = 0.0034$ ,  $I_z = 2m_H y_H^2 = 0.0064$ ,  $I_x = I_y + I_z$ , массы  $m_O$  и  $m_H$  связаны с точками O и H,  $m_O = 2m_H$ . Уравнение движения через кватернионы имеет вид:

$$\begin{pmatrix} \ddot{q}_1 \\ \ddot{q}_2 \\ \ddot{q}_3 \\ \ddot{q}_4 \end{pmatrix} = \frac{1}{2} W^T \begin{pmatrix} \dot{\omega}'_x \\ \dot{\omega}'_y \\ \dot{\omega}'_z \\ -2 \sum \dot{q}_m^2 \end{pmatrix}. \quad (2.9)$$

Можно исключить компоненты  $\dot{\omega}'_i$  из правой части (2.9), используя уравнения Эйлера (2.8). После замены компонент  $\dot{\omega}'_i$  линейными комбинациями величин

$\dot{q}_i$  из (2.6) получаем набор уравнений движения, выраженных полностью через кватернионы и их производные.

Уравнения движения как для координат центров масс пластин и молекул, так и для кватернионов интегрировались с использованием алгоритма предиктор-корректор четвертого порядка [21].

**Контроль температуры.** Обычная МД отличается от большинства экспериментальных исследований тем, что в моделировании фиксированными являются энергия  $E$  и объем  $V$ , а не температура  $T$  и давление  $P$ . В терминах статистической механики МД дает средние по микроканоническому ансамблю  $NVE$  ( $N$  — количество молекул), в то время как эксперименты с постоянной температурой соответствуют каноническому ансамблю  $NVT$ .

Для проведения вычислений, приближенных к экспериментам, необходимо использовать канонический ансамбль, и, следовательно, поддерживать постоянной температуру. Поскольку внешними силами над системой производится работа, то поддержание постоянной температуры означает выбор способа отвода излишка тепла или соединение системы с термостатом. В реальных телах отток тепла происходит за счет многих механизмов, например, возбуждения фононов или генерации пар электрон-дырка, энергия которых затем превращается в тепло [7]. В модели можно как явно вводить способы отвода тепла, так и не делать этого. Например, для исследуемой в данной работе системы электронную теплопроводность можно не учитывать вследствие отличных диэлектрических свойств алмаза, а для металлов указанным вкладом пренебрегать нельзя.

Одним из наиболее распространенных способов контроля температуры при моделировании трибологических явлений является применение термостата Ланжевена [4, 7, 69]. В данной модели используются неравновесные уравнения движения, или, как еще говорят, накладываются механические ограничения [4, 21]. Существует несколько очевидных преимуществ этого подхода:

1. Он не основан на аппроксимационных исходных положениях, например, таких, как частота Дебая, что имеет место в упрощенном термостате Ланжевена.



на. Поэтому потери и прирост тепла определяются только неявными свойствами системы.

2. Поскольку не требуются случайные силы, этот метод значительно ускоряет вычисления.
3. Уравнения движения (в отличие от термостата Ланжевена) являются обратимыми по времени.
4. Дифференцируя энергию по времени, можно непосредственно вычислить потери (или прирост) тепла благодаря термостату.

Однако привязывание трения к глобальным свойствам системы часто является медленным для того, чтобы сделать случайными нефизические вибрационные возмущения. Последние могли быть причиной незначительного дрейфа центра масс поверхностей, наблюдаемого при расчетах. Из-за жесткости поверхностей модифицировались лишь уравнения движения молекул воды.

Наложение постоянной температуры сводится к введению неголономной связи в уравнения движения для фиксирования кинетической энергии. На самом деле это играет роль математического термостата. Доказательство следует не из гамильтонового вариационного принципа, а из другой формулировки механики, известной как гауссовский принцип наименьшего ограничения. Можно показать, что равновесные свойства такой изотермической системы полностью соответствуют каноническому ансамблю. Граничное условие основывается на поступательной и вращательной кинетической энергиях. Для каждой молекулы в поступательные уравнения движения (2.5) вводится слагаемое, содержащее множитель Лагранжа, а также в каждое из уравнений Эйлера (2.8) добавляется член общего вида  $\alpha I_x \omega'_x$ . Полная кинетическая энергия равна

$$N_m E_k = \frac{1}{2} m \sum_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_x I_x \sum_i \omega_{ix}^{\prime 2}, \quad (2.10)$$

где  $\sum_x$  означает сумму по всем векторным компонентам;

$m$  — масса молекулы воды;

$N_m$  — количество молекул воды.

Полагая  $\dot{E}_k = 0$ , получаем:

$$\alpha = -\frac{\sum_i \dot{\mathbf{r}}_i \mathbf{f}_i + \sum_i \omega'_i \mathbf{n}_i}{m \sum_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 + \sum_x I_x \sum_i \omega'_{ix}{}^2}, \quad (2.11)$$

где  $\mathbf{f}_i$  и  $\mathbf{n}_i$  — полные сила и момент сил, действующих на  $i$ -ю молекулу. Для проведенных в данной работе вычислений дрейф температуры составлял порядка нескольких процентов от значения температуры системы.

## 2.2. Измерения, результаты и обсуждение [27, 28, 125–127]

### 2.2.1. Атомарно-гладкие алмазные поверхности

Рассмотрим результаты вычислений, полученных для атомарно-гладких алмазных пластин. МД расчеты выполняются для значений нагрузки  $L$  на атом в диапазоне от 2 (что составляет 6.838 пН в реальных единицах) до 50 (0.171 нН). Соответствующее давление, действующее на пластины, изменяется от 0.43 до 10.751 ГПа. Горизонтальная сила сдвига  $F_S$ , действующая на каждый атом верхней пластины, имеет значения от 0.5 (или 1.71 пН) до 10 (34.3 пН) на атом, и результирующая сила сдвига, действующая на пластину, изменяется от 1.97 до 394 нН. Максимальная длительность моделирования составляет 52000 временных шагов или 136.6 пс. В каждом моделировании на протяжении первых 2000 временных шагов система уравнивается, после чего производятся измерения. Несмотря на довольно короткий промежуток времени уравнивания, его длительность достаточна для полной релаксации системы, о чем свидетельствует анализ распределения по скоростям, указывающий на распределение Максвелла-Больцмана. Выполнялись две группы вычислений. Первая группа характеризуется отсутствием силы сдвига, и производятся измерения коэффициента диффузии. Во второй группе имеет место сдвиг верхней пластины,

и измеряется сила трения. Последняя представлена первым слагаемым в правой части уравнения (2.4).

Коэффициент диффузии  $D$  рассчитывается двумя способами. В первом случае используется выражение Эйнштейна [21]

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6N_m t} \left\langle \sum_{j=1}^{N_m} [\mathbf{r}_j(t) - \mathbf{r}_j(0)]^2 \right\rangle, \quad (2.12)$$

где  $N_m$  — число молекул;

$t$  — длительность измерений;

$\mathbf{r}_j$  — радиус-вектор центра масс  $j$ -й молекулы.

В (2.12) угловые скобки обозначают усреднение по достаточно большому количеству независимых образцов системы. Отметим, что при таких значительных ограничениях, как в рассматриваемой модели, соотношение Эйнштейна (2.12) не является точным, а дает только лишь грубые оценки коэффициента диффузии [77]. Тем не менее, оно все равно отражает общее поведение подвижности молекул.

Второй путь для расчета коэффициента диффузии — это использование альтернативного выражения Грина-Кубо для  $D$ , основанного на интегральной автокорреляционной функции скоростей  $\varphi(t)$  [21, 133]

$$D = \frac{1}{3N_m} \int_0^{\infty} \varphi(t) dt, \quad (2.13)$$

$$\varphi(t) = \left\langle \sum_{j=1}^{N_m} \mathbf{v}_j(t) \cdot \mathbf{v}_j(0) \right\rangle, \quad (2.14)$$

где  $\mathbf{v}_j$  — скорость  $j$ -й молекулы.

На рис. 2.4 представлены рассчитанные зависимости интегральной автокорреляционной функции скоростей молекул воды для различных нагрузок. Видно, что с увеличением нагрузки количество и частота осцилляций на зависимостях увеличиваются. Это указывает, что скорости молекул становятся более кор-

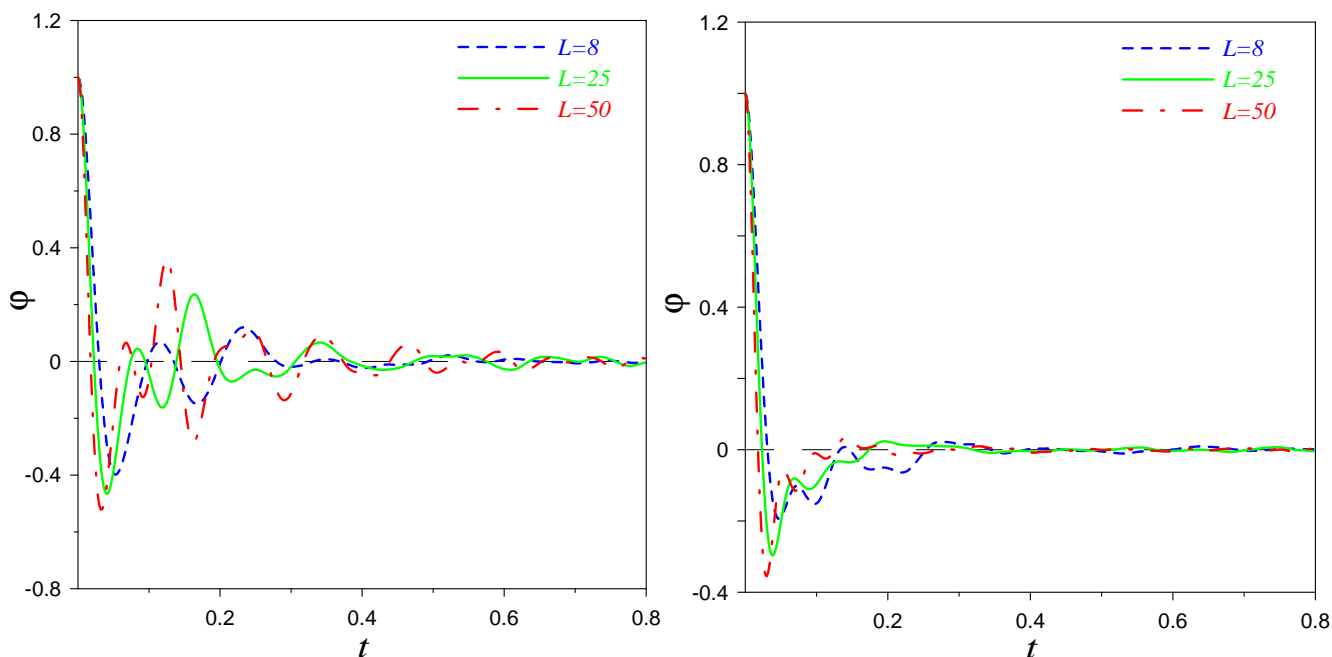


Рис. 2.4. Временные зависимости автокорреляционной функции скоростей (2.14) для различных нагрузок и пленок толщиной один (слева) и два (справа) молекулярных диаметров

релированными при высоких нагрузках. Наличие отрицательных значений указывает на то, что пленка находится в твердоподобном состоянии [134].

Постепенное уменьшение коэффициента диффузии с увеличением внешней нагрузки, показанное на рис. 2.5 и рис. 2.6, указывает на переход пленки воды в твердоподобное состояние. Особенностью этого состояния является упорядочение молекул, которое может быть вертикальным (в форме квазидискретных слоев) и горизонтальным (или в одной плоскости). Количественно первое проявляется в осцилляциях плотности с расстоянием, нормальным к границам [64–67], а мерой последнего может служить структурный фактор [69]. Для атомарно-гладких поверхностей упомянутые величины не рассчитывались, но упорядочение молекул можно наблюдать визуально.

На рис. 2.7 представлено типичное упорядочение молекул воды для двух значений нагрузки. Упорядочение в плоскости для однослойной пленки не наблюдалось для всех использовавшихся значений нагрузки и силы сдвига. Однако для пленок толщиной в два молекулярных диаметра упорядочение в плоскости

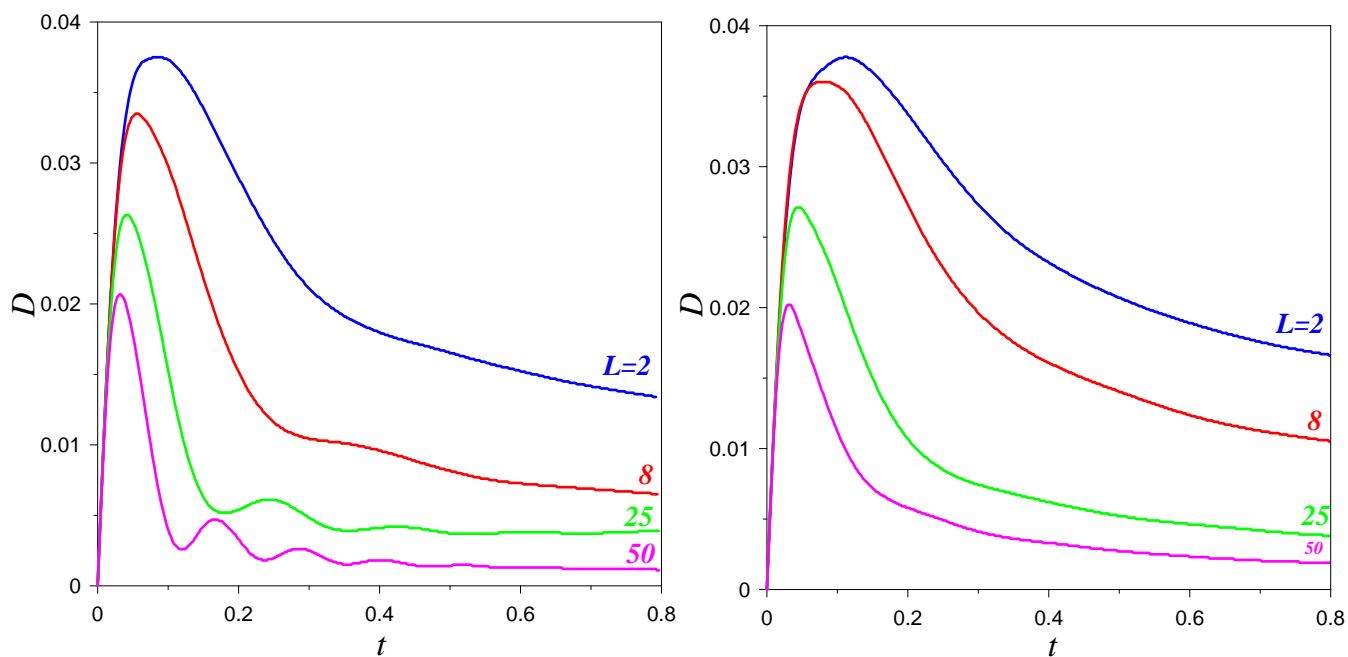


Рис. 2.5. Временные зависимости коэффициента диффузии для различных нагрузок и пленок толщиной один (слева) и два (справа) молекулярных диаметра. Значения вычислены с использованием выражения Эйнштейна (2.12)

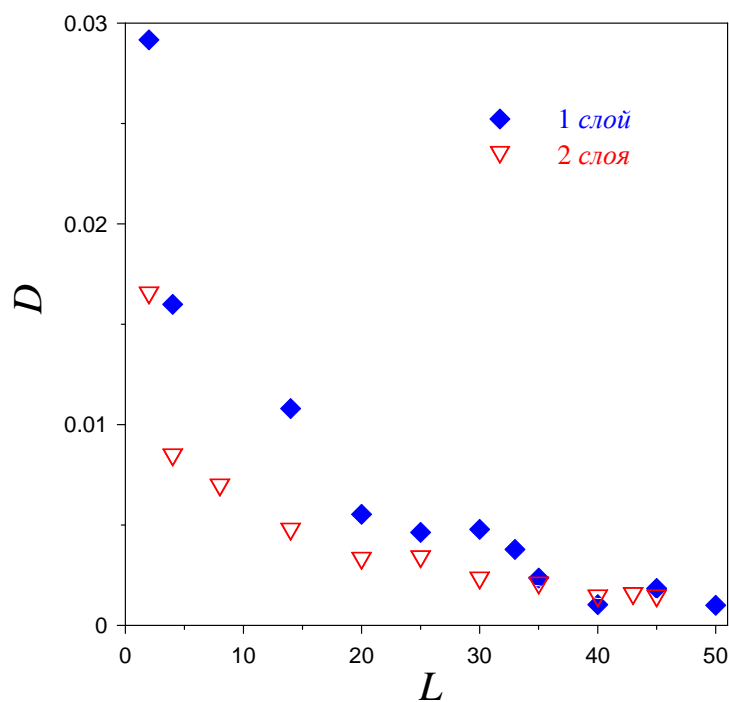


Рис. 2.6. Коэффициент диффузии, рассчитанный с использованием формулы Грина-Кубо (2.13) как функция нагрузки для пленок толщиной один и два молекулярных диаметра

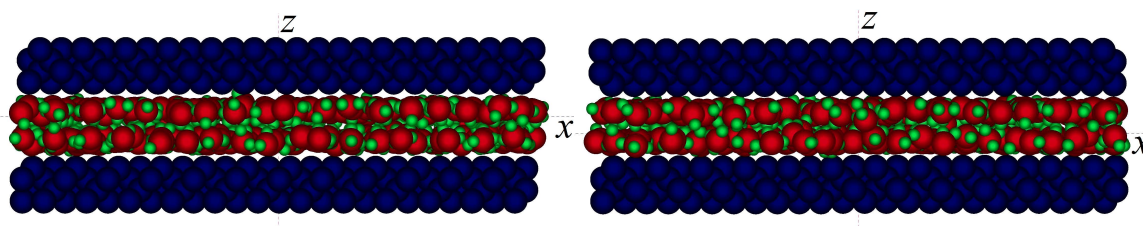


Рис. 2.7. Образование слоев молекул воды для значений нагрузок 8 (слева) и 14 (справа) и нулевой силы сдвига

имеет место, особенно при высоких давлениях. Типичные конфигурации молекул показаны на рис. 2.8. Здесь можно наблюдать неупорядоченную и несколько типов упорядоченных конфигураций молекул. Присутствие сдвига, как правило, содействует появлению упорядоченной структуры для более низких значений нагрузки, чем без сдвига. Также сдвиг имеет результатом более быстрое упорядочение. Таким образом, для двухслойных пленок воды имеет место упорядочение сдвигом, наблюдаемое в экспериментах [64]. Необходимо отметить, что для малых сил сдвига и промежуточных значений нагрузок молекулярная конфигурация не полностью определяется параметрами этих сил. Например, структуры, показанные на рис. 2.8 для  $F_S = 0.5$ ,  $L = 25$  и  $F_S = 0$ ,  $L = 30$  не являются полностью воспроизводимыми, и в других запусках расчетов для этих нагрузок были получены неупорядоченные конфигурации. В противоположность описанному поведению, при более высоких нагрузках упорядоченное состояние всегда имеет место, как показано на нижней правой части рис. 2.8.

Отсутствие упорядочения в однослойной пленке можно объяснить после анализа особенностей модели. Поведение однослойной пленки должно быть схожим с поведением простой ЛД жидкости, сжатой между неструктурированными (т. е. математически гладкими) поверхностями. Это следует из того, что шероховатость поверхностей пренебрежимо мала, и в такой тонкой пленке воды в  $z$  направлении ее молекулы могут взаимодействовать только с атомами поверхности. Последние в свою очередь взаимодействуют только с  $O$  точками молекул воды в однослойной пленке. Для более толстой пленки молекулы воды в соседних сло-



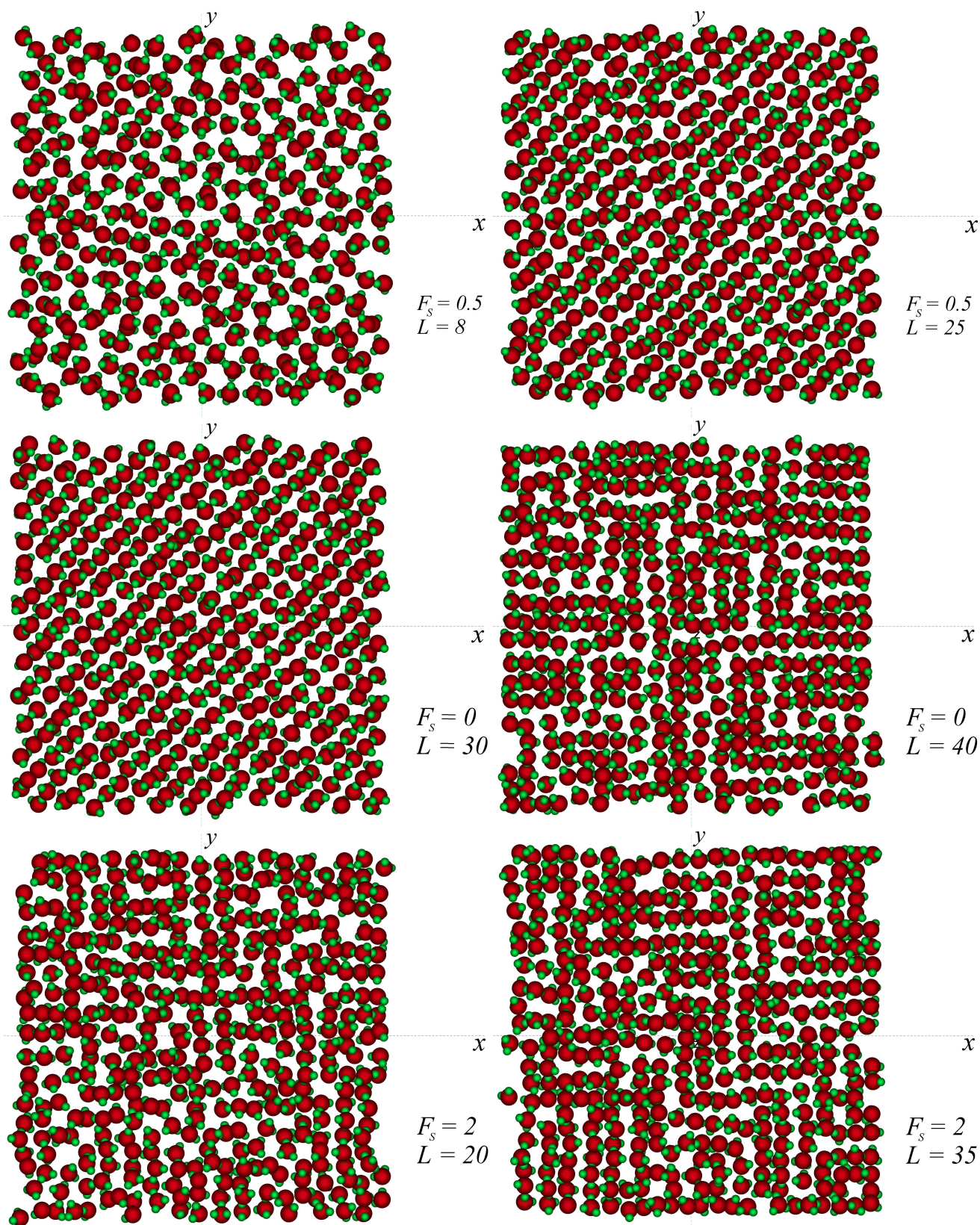


Рис. 2.8. Конфигурации молекул в плоскости  $xy$  для различных значений нагрузки и силы сдвига в конце соответствующего моделирования двухслойной пленки

ях могут взаимодействовать друг с другом, и кулоновское взаимодействие может вызвать возникновение упорядоченной структуры. Следует отметить, что наблюдаемое упорядочение не является истинным термодинамическим фазовым переходом. Жидкоподобное и твердоподобное состояния не являются такими же, как объемная жидкая или твердая фазы. Корректнее называть их статическим и динамическим “эпитаксиальными” состояниями, т. к. они возникают только в граничных пленках, свойства которых определяются как сжатием, так и эпитаксиальными взаимодействиями пленки с атомами поверхностей [64].

На рис. 2.9 показаны временные зависимости силы трения, полученные при различных значениях силы сдвига. У однослойной пленки такая зависимость нерегулярна со значительными флуктуациями. Для более толстых пленок наблюдаются периодические пики при более высоких значениях силы сдвига. Схожие пики наблюдаются в экспериментах, где пленка в твердоподобном состоянии, и они соответствуют прерывистому трению [50, 64]. Но значительное различие во временных масштабах в расчетах и в экспериментах, составляющее около 10 порядков величины, препятствует точному сравнению результатов вычислений с экспериментами (в экспериментах значения времени порядка секунд-минут).

Усредненная по времени сила трения как функция внешней нагрузки  $L$  показана на рис. 2.10. Здесь можно выделить две основные области. Первая линейная для низких  $L$  и она соответствует первому закону Амонтона. Вторая часть горизонтальна и наблюдается при более высоких нагрузках. Такие зависимости можно объяснить с использованием модели “булыжной мостовой” [4, 6, 50], согласно которой сила трения определяется двумя вкладками. Первый вклад возникает из-за присутствия внутренних сил адгезии между молекулами жидкости и поверхностью. Вторым вкладом обусловлен приложенной внешней нагрузкой. Сила трения определяется следующим выражением:

$$F = S_c A + CL, \quad (2.15)$$

где константы  $S_c$  и  $C$  — соответственно критическое сдвиговое напряжение и ко-



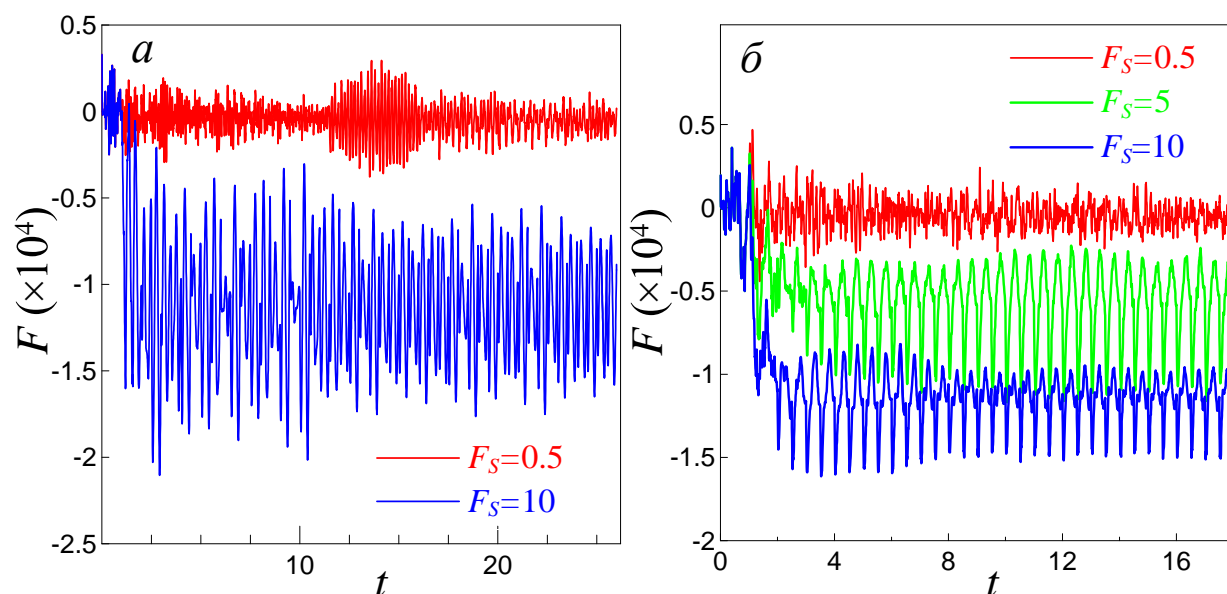


Рис. 2.9. Временные зависимости силы трения для пленок толщиной один (а) и два (б) молекулярных диаметра для различных сил сдвига. Значение нагрузки равно 50. Отрицательный тренд является следствием того факта, что сила трения действует в направлении, противоположном скольжению

эффицент трения;

$A$  — площадь контакта;

$L$  — внешняя нагрузка.

Величина  $S_c$  зависит от адгезионных взаимодействий пленки с поверхностями. Коэффициент трения  $C$  связан с атомарной гранулярностью поверхностей и зависит от размера, формы и конфигурации молекул жидкости в щели. В общем, чем более гладкие поверхности, тем меньшим должно быть значение  $C$ .

Зависимости на рис. 2.10 могут быть объяснены следующим образом. Поскольку поверхности в модели являются гладкими, а молекулы воды малы и имеют простую форму, можно предполагать, что сила трения определяется только лишь адгезионным вкладом. Следовательно, можно считать, что  $C \approx 0$  и в (2.15) находится только первый член в правой стороне уравнения. Сначала с ростом нагрузки количество и сила адгезионных связей молекул воды с поверхностями быстро увеличиваются. Это обуславливает увеличение величины  $S_c$  и из (2.15) следует увеличение силы трения с  $L$ , показанное на рис. 2.10. После достиже-

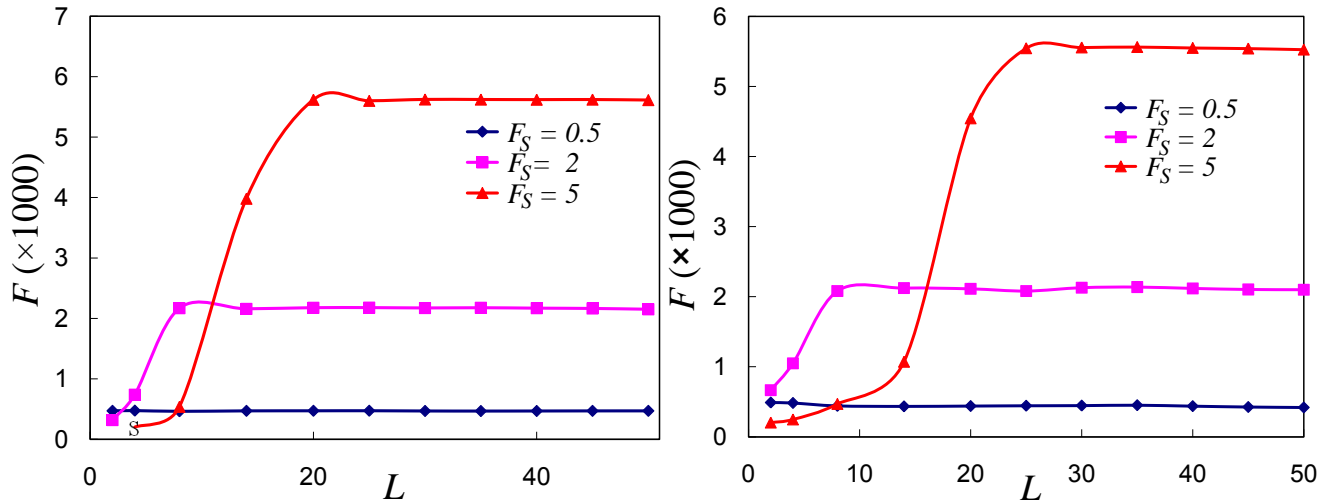


Рис. 2.10. Усредненное по времени значение силы трения для пленок толщиной один (слева) и два (справа) молекулярных диаметра и различных сил сдвига как функция нагрузки

ния некоторого значения внешней нагрузки для данной силы сдвига устанавливаются некоторые стационарные значения числа и силы адгезионных связей. С увеличением  $L$  площадь контакта не увеличивается, т. к. модель не учитывает деформацию поверхностей, первое слагаемое в (2.15) (и, следовательно, сила трения) остаются постоянными. Такое же поведение проявляет сдвиговое напряжение  $S = F/A$ , широко используемое в экспериментах. Отметим, что в экспериментах для простых сферических молекул были получены схожие зависимости сдвигового напряжения  $S$  от нагрузки  $L$  [50] (см. рис. 1.6). Однако для реальных поверхностей в АПС постоянство  $S$  для высоких  $L$  обусловлено пропорциональным увеличением  $F$  и  $A$  из-за деформации поверхностей. В противоположность этому в вычислениях постоянство  $S$  является следствием постоянства как  $F$ , так и  $A$ . Не зависящая от нагрузки сила трения наблюдалась для  $\text{MoO}_3$  наночастиц в работе [135], и для вольфрамового зонда ФСМ в экспериментах по суперсмазыванию графита [5]. Механизмы, приводящие к такому результату, аналогичны описанным для нашей модели. Отсутствие деформации НЧ и графитового нанокусочка приводит к постоянству площади контакта при достижении определенного значения нагрузки, после чего сила трения не изменяется с увеличением  $L$ .

### 2.2.2. Влияние атомарного рельефа

Как отмечалось в подразделе 1.1, ряд работ, рассматривающих поведение ультратонких пленок жидкостей между шероховатыми поверхностями [67, 70], указывают на выполнение закона Амонтона для среднего значения силы трения, а также на влияние рельефа поверхностей на конфигурации молекул. Рельеф поверхностей обуславливает исчезновение как вертикального, так и горизонтального упорядочения молекул, наблюдаемых для атомарно-гладких поверхностей.

В данном разделе представлены результаты МД моделирования в случае, когда алмазные поверхности являются не атомарно-гладкими, а имеют периодический рельеф атомарного размера. Целью исследования является изучение влияния атомарного рельефа поверхностей на поведение ультратонкой пленки воды и сравнение с результатами для атомарно-гладких пластин.

Рассматриваемая модель аналогична описанной в предыдущем подразделе. Отличие лишь в том, что алмазные стенки имеют атомарный периодический рельеф. Каждая стенка состоит из 1008 атомов углерода, составляющих две (001) кристаллические поверхности с алмазной решеткой. Периодический рельеф обеспечивался удалением 144 атомов, находящихся непосредственно на поверхности атомарно-гладких пластин. Исследуются пленки воды толщиной в один и два молекулярных диаметра. На рис. 2.11 представлены начальные конфигурации системы для пленок толщиной в один и два молекулярных диаметра между поверхностями с атомарным рельефом.

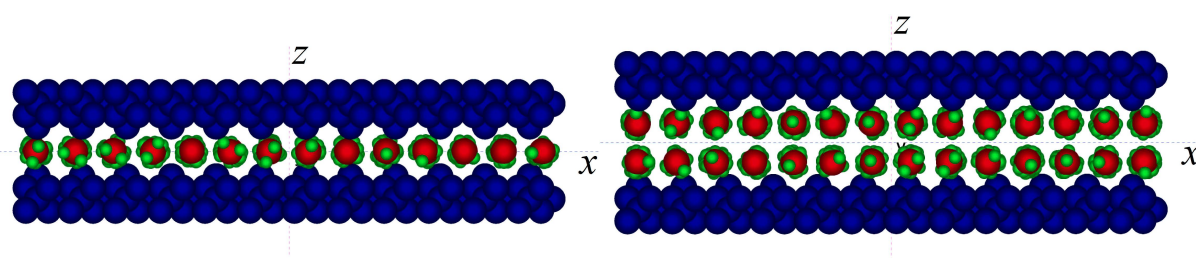


Рис. 2.11. Конфигурации исследуемой системы для пленки воды, сжатой между поверхностями с атомарным рельефом, состоящей в начале моделирования из одного и двух слоев молекул

Измерения аналогичны описанным для гладких поверхностей. На рис. 2.12 – 2.14 представлены результаты измерений автокорреляционной функции скорости и коэффициента диффузии для пленок воды, сжатых между абсолютно жесткими алмазными стенками с периодическим рельефом атомарного масштаба. Полученные зависимости имеют вид, аналогичный зависимостям для системы с гладкими пластинами, и указывают на наличие твердоподобного состояния ультратонкой пленки воды.

Основным отличием поведения граничной пленки воды между атомарно-шероховатыми поверхностями является вид конфигураций молекул. Так, слои не образуются, а имеют место структуры, приведенные на рис. 2.15. Также в отличие от гладких поверхностей при высоких нагрузках наблюдается горизонтальное упорядочение для однослойной пленки воды (как при отсутствии, так и при наличии сдвига), что имело место для ЛД жидкостей между шероховатыми поверхностями в компьютерных экспериментах [50]. На рис. 2.16 показаны упорядоченные конфигурации молекул в пленке толщиной один молекулярный диаметр.

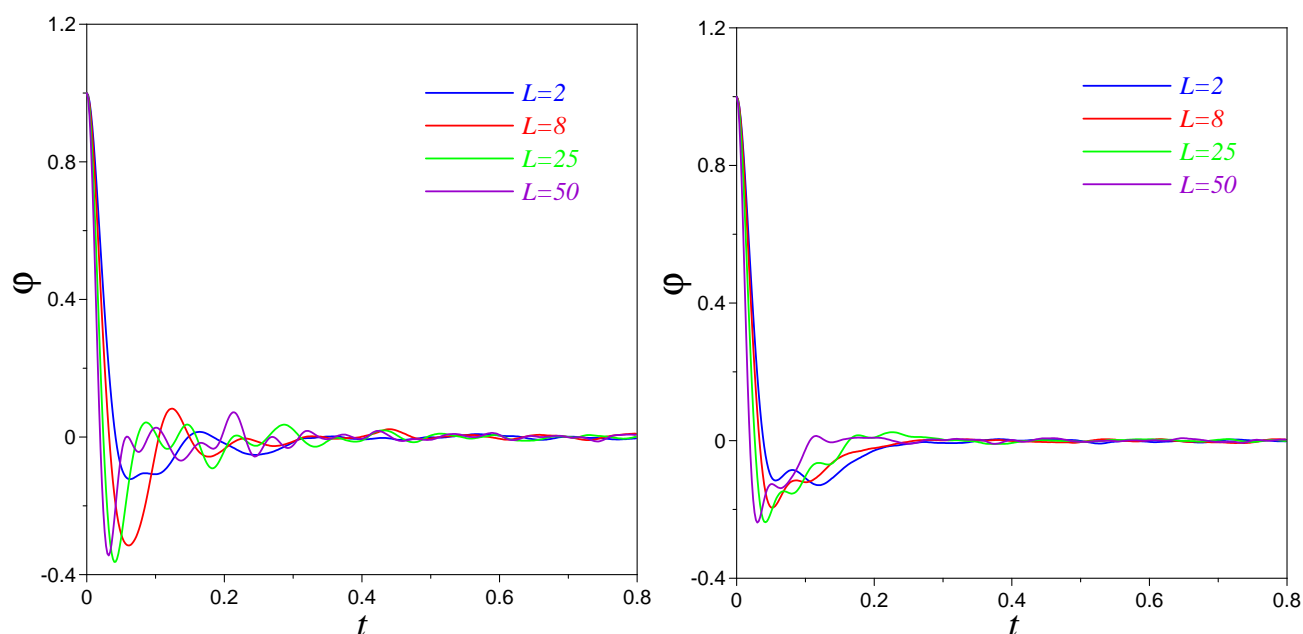


Рис. 2.12. Временные зависимости автокорреляционной функции скорости для пленки воды толщиной один (слева) и два (справа) молекулярных диаметра, находящейся между шероховатыми поверхностями, и различных значений нагрузки

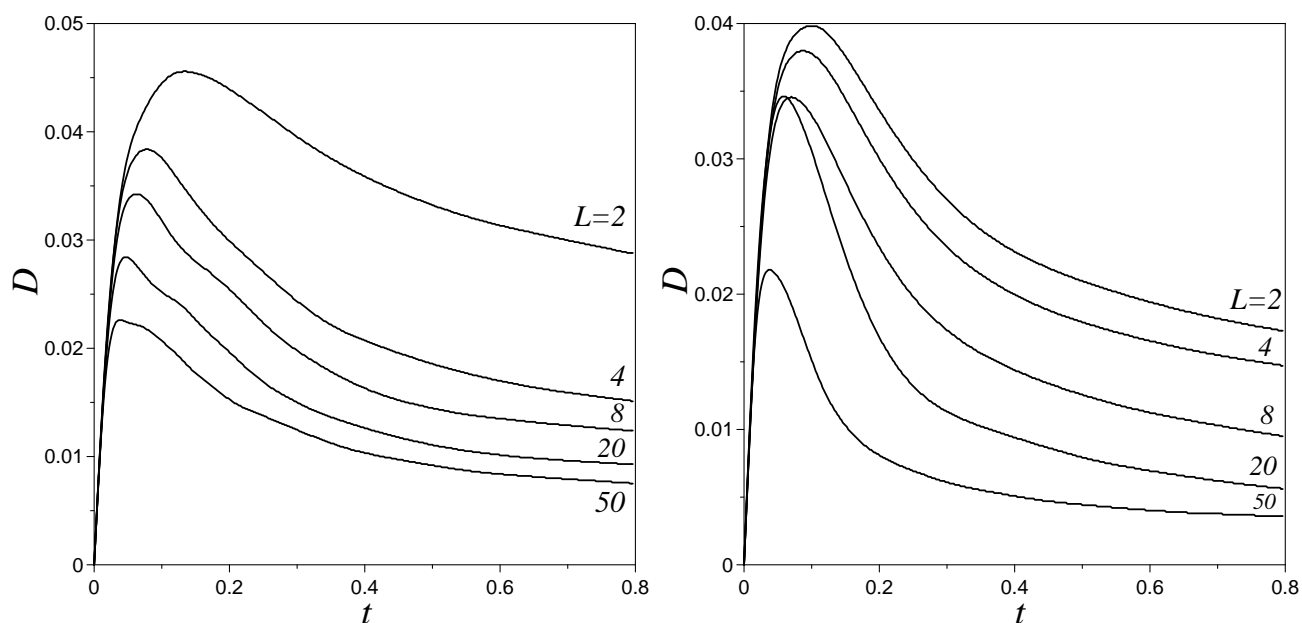


Рис. 2.13. Временные зависимости коэффициента диффузии, рассчитанные по формуле Эйнштейна (2.12) для пленки воды толщиной один (слева) и два (справа) молекулярных диаметра, сжатой между алмазными стенками с периодическим рельефом атомарного масштаба, при различных нагрузках

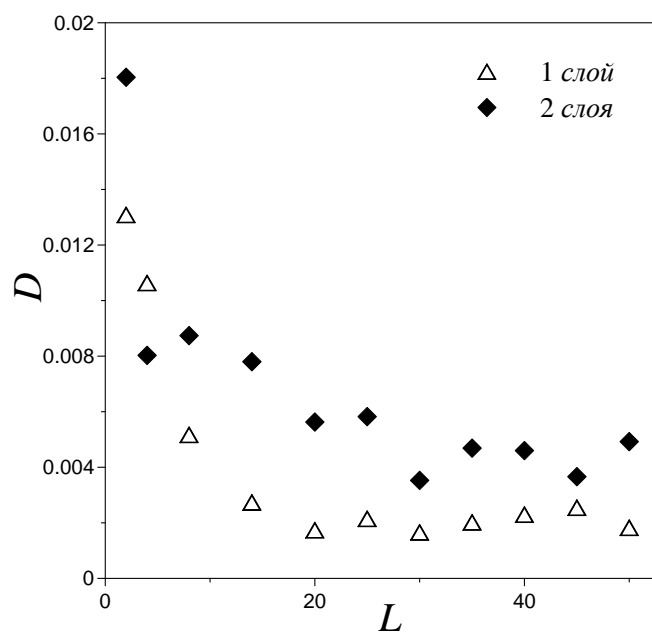


Рис. 2.14. Зависимости коэффициента диффузии от нагрузки для пленок воды толщиной один и два молекулярных диаметра, рассчитанные с использованием соответствующих автокорреляционных функций скорости и формулы Грина-Кубо (2.13)

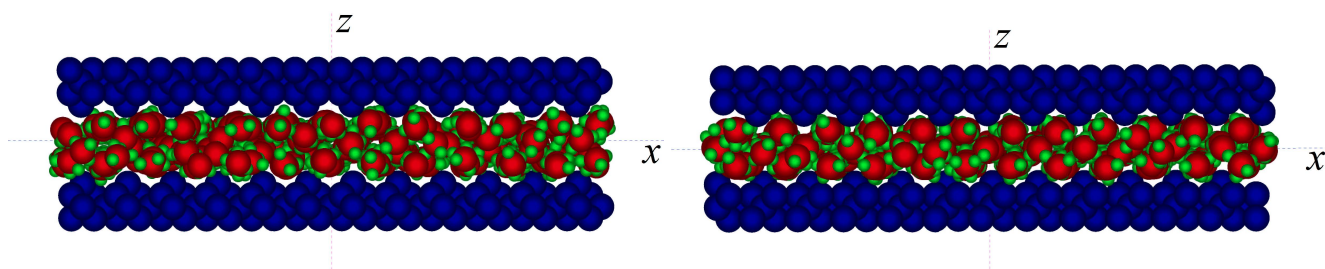


Рис. 2.15. Типичные конфигурации молекул для поверхностей с атомарным рельефом и нагрузок 8 (слева) и 30 (справа) в отсутствие сдвига

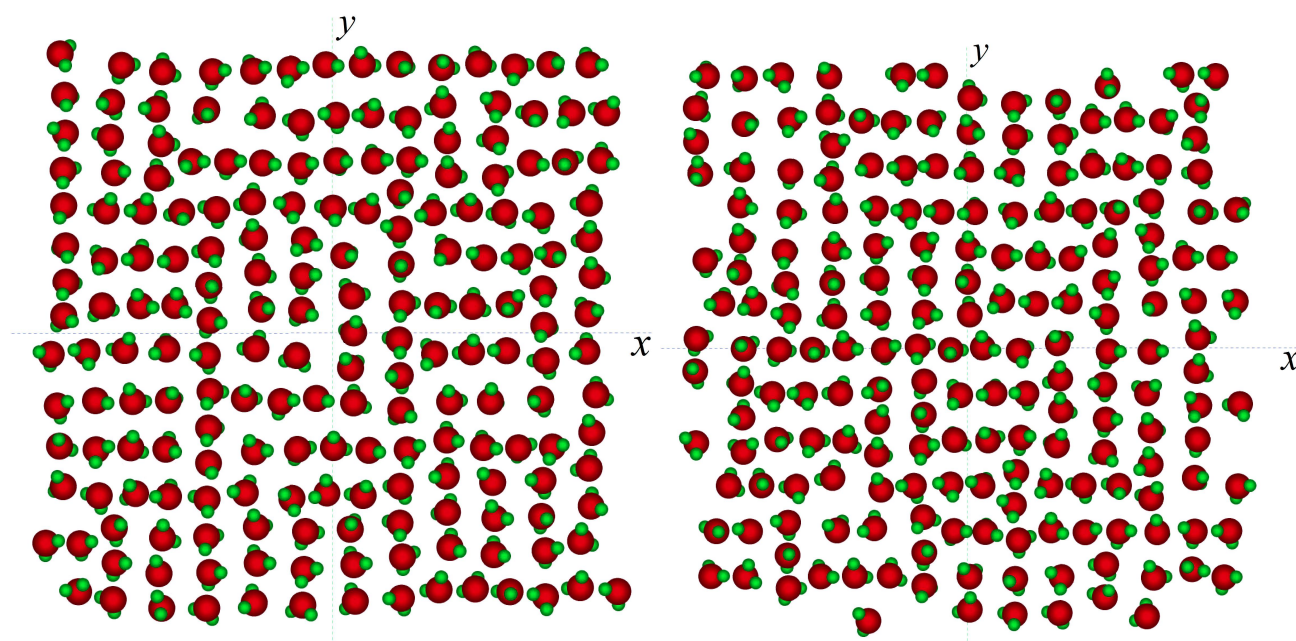


Рис. 2.16. Размещение молекул воды в плоскости  $xy$  в однослойной пленке воды между шероховатыми поверхностями в отсутствие сдвига при нагрузке 20 (слева) и 40 (справа)

Горизонтальное упорядочение для пленки воды толщиной два молекулярных диаметра между шероховатыми поверхностями отсутствует, и, следовательно, не наблюдается упорядочение молекул сдвигом. На рис. 2.17 представлены типичные конфигурации молекул в горизонтальной плоскости в пленке толщиной два молекулярных диаметра при различных значениях нагрузок и силы сдвига.

Для характеристики структуры пленки воды в случае пластин с атомарным рельефом также используется динамический структурный фактор, определяемый следующим выражением [21]:

$$S(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(\mathbf{k}, t) e^{i\omega t} dt, \quad (2.16)$$

где промежуточная функция рассеяния

$$F(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{N_m} \langle \rho(\mathbf{k}, t) \rho(-\mathbf{k}, 0) \rangle. \quad (2.17)$$

Фурье-образ плотности определяется по формуле:

$$\rho(\mathbf{k}, t) = \int \rho(\mathbf{r}, t) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \sum_j e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_j(t)}. \quad (2.18)$$

Найденные частотные зависимости динамического структурного фактора  $S(\mathbf{k}, \omega)$  для всех исследованных значений параметров имеют вид, типичный для стекловидного состояния с острым центральным пиком при  $\omega = 0$ , указывающим на твердоподобное состояние пленки. Типичная зависимость представлена на рис. 2.18.

Временные зависимости силы трения для поверхностей с атомарным рельефом аналогичны зависимостям для гладких стенок и поэтому здесь не приводятся. На рис. 2.19 показаны зависимости среднего по времени значения силы трения от нагрузки. Сравнение с рис. 2.10 показывает, что периодический атомарный рельеф не приводит к качественным изменениям зависимостей  $F(L)$ .



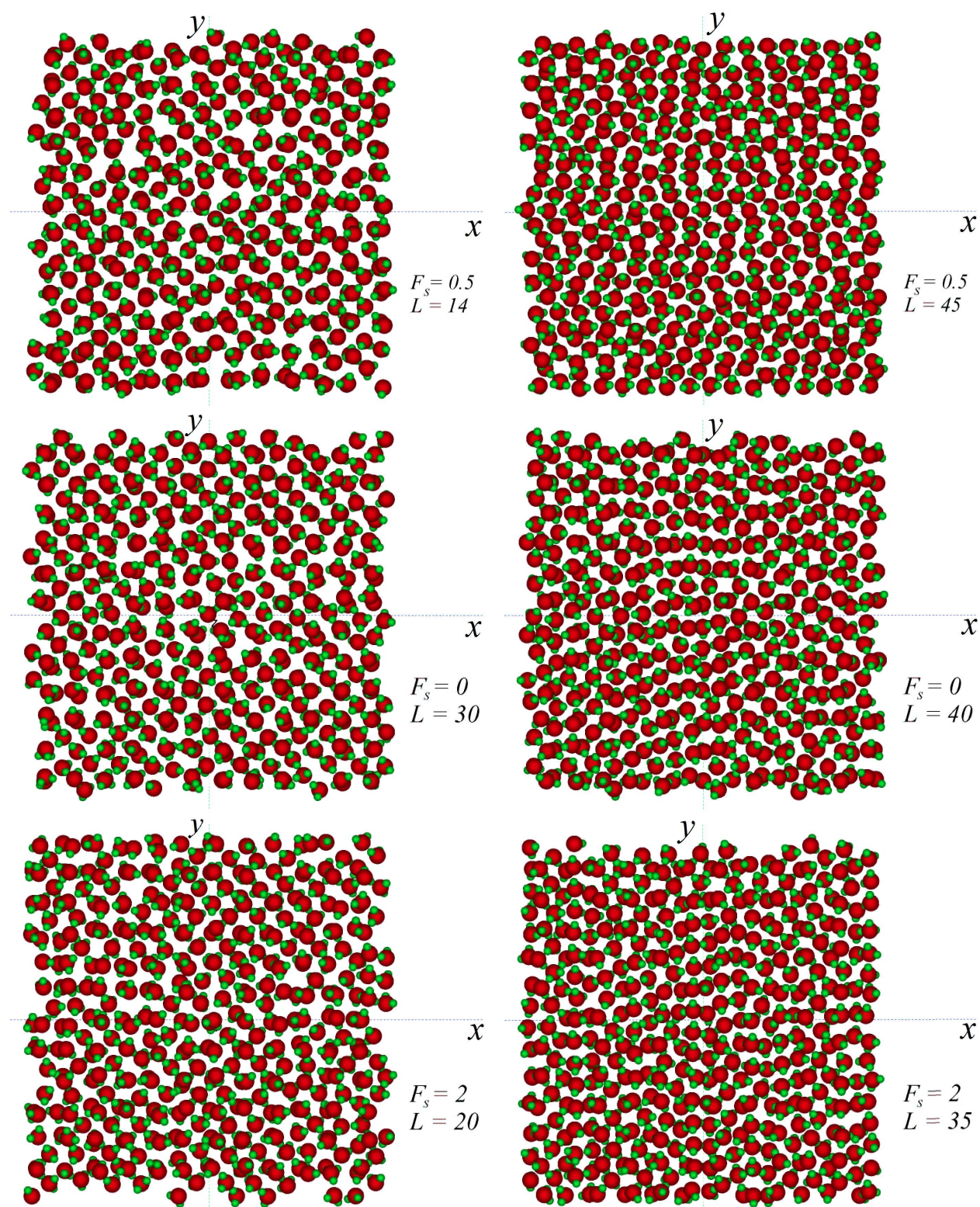


Рис. 2.17. Конфигурации молекул в плоскости  $xy$  для разных нагрузок и сил сдвига в конце соответствующих расчетов для пленки толщиной два молекулярных диаметра, сжатой между алмазными пластинами с периодическим атомарным рельефом



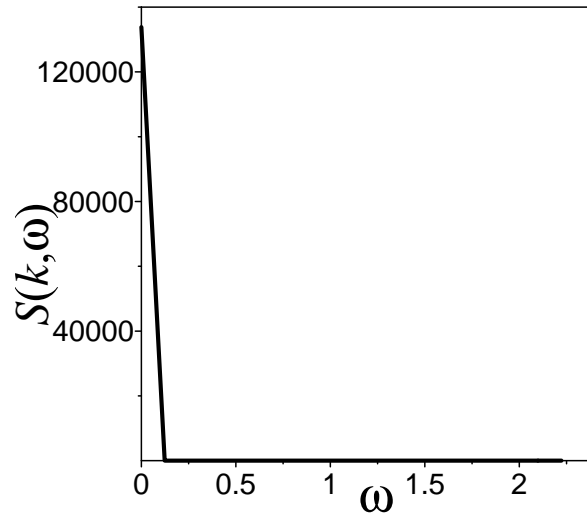


Рис. 2.18. Динамический структурный фактор для одного из наименьших значений волнового числа и для однослойной пленки воды при  $F_S = 0$  и  $L = 20$

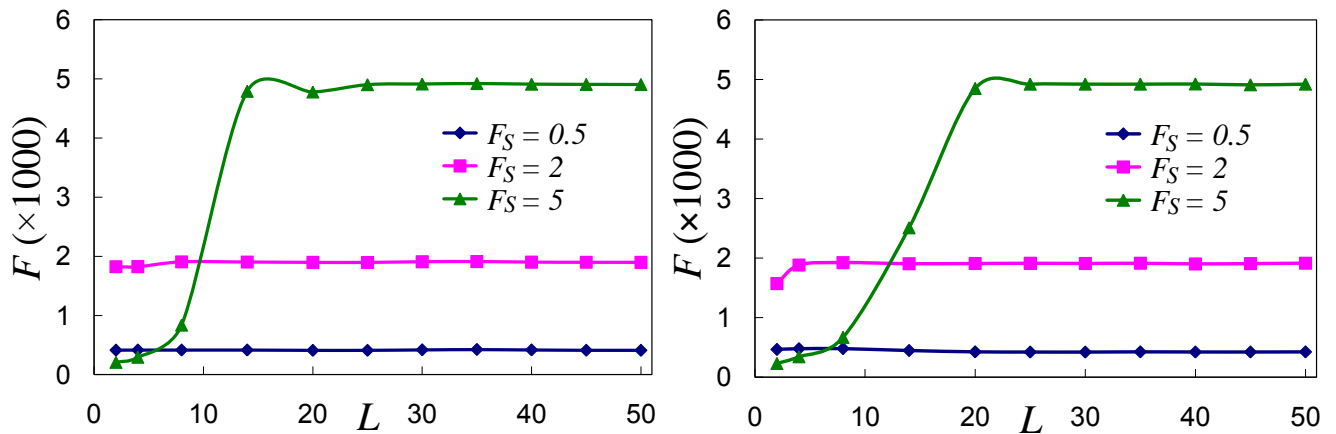


Рис. 2.19. Зависимости среднего по времени значения силы трения от нагрузки для пленки воды толщиной один (слева) и два (справа) молекулярных диаметра между шероховатыми стенками для различных сил сдвига

## Выводы к разделу 2

1. В результате вычислений обнаружено существование твердоподобного состояния ультратонкой пленки воды, выраженного в уменьшении коэффициента диффузии и упорядочении молекул. Один слой молекул между атомарно-гладкими жесткими алмазными пластинами ведет себя как простая ЛД граничная жидкая смазка, и в нем отсутствует горизонтальное упорядочение. Для пленки толщиной в два молекулярных диаметра наблюдается образование слоев и упорядочение в горизонтальной плоскости. Присутствие силы сдвига обуславливает более быстрое формирование упорядоченных структур и имеет место сдвиговое упорядочение. Наблюдаемое поведение может быть объяснено особенностями модели, в частности, присутствием кулоновского взаимодействия между молекулами воды.

2. Зависимости усредненных по времени силы трения и сдвигового напряжения схожи с экспериментально полученными для сферических молекул. Они могут быть объяснены с использованием модели “булыжной мостовой” в приближении преобладания сил адгезии.

3. Характер размещения молекул в ультратонкой пленке в значительной степени определяется рельефом поверхностей. Для поверхностей с периодическим атомарным рельефом в отличие от атомарно-гладких не формируются слои молекул в пленках толщиной два молекулярных диаметра. Для однослойной пленки можно наблюдать модулирование размещения молекул рельефом поверхностей.

4. Периодический рельеф поверхностей качественно не влияет на временные зависимости силы трения. Изменение среднего по времени значения кинетической силы трения с нагрузкой для обоих типов поверхностей также качественно одинаково.

### РАЗДЕЛ 3

## РАССЛОЕНИЕ ГРАФИТОВОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С АДГЕЗИВНЫМ НАНОВЫСТУПОМ

В подразделе 1.2 была представлена практическая важность понимания раскалывания графита для объяснения явления суперсмазывания, а также для развития методов получения графена. Однако в литературе фактически отсутствует теоретическое рассмотрение указанного явления, что стимулирует развитие новых теоретических моделей, которые могли бы помочь интерпретировать экспериментальные результаты или воспроизвести эксперименты. В качестве первого шага к достижению этих заданий выполнено моделирование методом классической МД, описанное в данном разделе. Взаимодействия поверхности графита с адгезивным абсолютно жестким нановыступом ФСМ зонда при его приближении и отводе от графитовой подложки изучаются для различных энергий взаимодействия зонд–образец и скоростей индентации, а также для двух значений постоянной решетки зонда [30–32]. Основная цель данного исследования – выяснение механизмов раскалывания графита в различных условиях.

При описании энергии связи слоев в графите обычно используется парный ЛД потенциал [96–98]. Однако согласно недавним теоретическим исследованиям, использующим квантово-механические методики, ЛДП может не адекватно описывать связывание слоев [136–139], что также может влиять на расслоение графита. С целью проверки этого для различных температур выполнены отдельные расчеты, используя потенциалы ЛД и Колмогорова-Креспи [137], учитывающий квантово-механические поправки [31, 35, 140–145]. Температура образца – один из естественных факторов, влияющих на связывание слоев в графите. Она была недавно использована в солвотермальном методе получения графена [92], указывая на возможный интерес теоретического рассмотрения ее влияния на расслоение.

### 3.1. Исследуемая система [30–32]

Графитовый образец состоит из трех слоев графена с АВ упаковкой (рис. 3.1), отражающей  $\alpha$  форму графита. Зигзаговый графеновый край расположен вдоль координатной оси  $y$ , периодические граничные условия приложены в плоскости  $xy$ . Каждый слой состоит из  $24 \times 24$  пчелиных сот, таким образом содержа 3456 атомов углерода, и длины вдоль  $x$  и  $y$  направлений равны 10.082 нм и 8.731 нм, соответственно. Чтобы удержать образец в пространстве, нижний графеновый слой является жестким на протяжении моделирования.

Абсолютно жесткий квадратный пирамидальный нановыступ (который также будем называть зондом) состоит из пяти слоев атомов, параллельных плоскости  $xy$ . Частицы расположены в вершинах идеальной ОЦК решетки с постоянной 0.3165 нм, что соответствует кристаллической структуре вольфрама [129]. Усеченная форма обеспечивается путем добавления одного атомного ряда в  $x$  и  $y$  направлениях для каждого слоя, при движении от нижней части зонда (наиболее близкой к образцу части нановыступа) к верхней части. Нижний атомный слой соответствует (001) кристаллографической плоскости и содержит  $13 \times 13$  атомов на площади  $a_x \times a_y$ . Нановыступ содержит 1135 атомов и полное число частиц, вовлеченных в вычисления, составляет 11503. Размеры зонда удовлетворяют экспериментальным данным, согласно которым кусочек прикрепляется к выступам зонда размером несколько нанометров (см. РПЭМ микрограмму вольфрамового зонда на рис. 5.11 в [5]). Твердость нановыступа вероятно влияет на расслоение, и, строго говоря, для реалистичного воспроизведения экспериментальных условий зонд в модели должен быть способен деформироваться. Этого можно достигнуть, используя один из существующих межатомных потенциалов для вольфрама, например, основанный на модифицированном методе погруженного атома [147] или его новой формы [148]. Тем не менее, абсолютно жесткие поверхности довольно часто используются в МД расчетах [27, 149], и в качестве первого приближения решено использовать упомянутые аппроксимации.

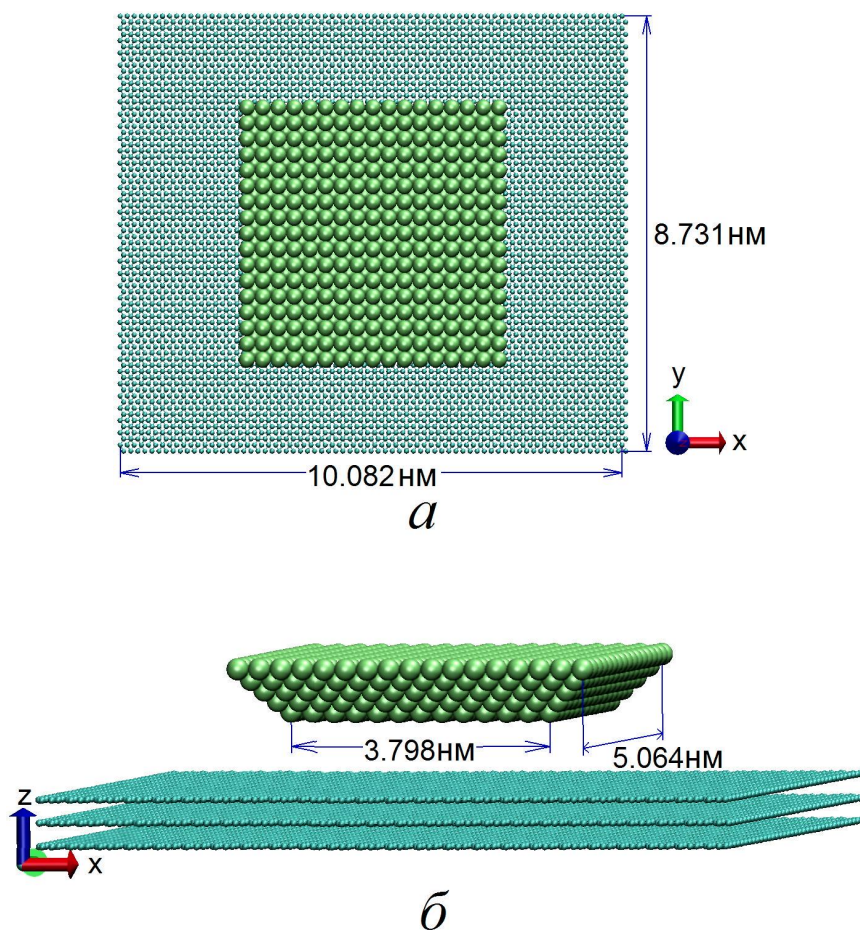


Рис. 3.1. Вид сверху (*a*) и сбоку (*б*) начальной атомарной конфигурации изучаемой системы. Зеленые и циановые шары соответствуют атомам вольфрама и углерода (все мгновенные снимки системы в данной работе получены с помощью программы Visual Molecular Dynamics (VMD) [146])

**Описание межатомных взаимодействий.** Особенностью графитовых систем является наличие взаимодействий с различной величиной масштаба пространственного действия. Атомы углерода в нанотрубке или в графене связаны очень прочными короткодействующими ковалентными связями, радиус действия которых порядка 0.2 нм [128]. Прочность связей обуславливает высокие значения частот фононных колебательных мод. Например, частота моды вдоль слоя графена в графитовом образце составляет 46.3 ТГц [150]. Данный факт вынуждает использовать в расчетах малый временной шаг около 0.1 фс, что на порядок меньше типичного значения, используемого при моделировании жидкостей. Это приводит к значительно меньшей длительности моделирования.

При взаимодействии атомов углерода, находящихся в различных графитовых системах, например, двух углеродных нанотрубок (УНТ), УНТ–графена (поверхности графита), слоев графена в графите, основную роль играет дальнедействующее притягивающее взаимодействие Ван-дер-Ваальса (ВДВ) (главный вклад в которое дает дисперсионное взаимодействие) с радиусом действия порядка 1 нм [128]. Однако оно не является единственным, как показывают эксперименты и теоретические исследования, базирующиеся на *ab initio* вычислениях [136–139]. Ощутимый вклад в энергию связи слоев дает отталкивающее взаимодействие, обусловленное перекрытием электронных плотностей (орбиталей) между слабо взаимодействующими подсистемами (например, различными слоями в графите). Хотя данное перекрытие мало, но его энергией нельзя пренебрегать, поскольку, например, именно она определяет укладку слоев в различных формах графита (т. н.  $\alpha$ -графит с АВ укладкой слоев, или турбостратический графит с произвольной укладкой) [136–139].

Таким образом, модель, нацеленная на реалистичное описание поведения графитовых систем, должна учитывать все три вклада в потенциальную энергию системы. Рассмотрим математические выражения, использованные для полуэмпирических потенциалов указанных взаимодействий в нашей модели.

**Ковалентные связи.** Ковалентные связи между атомами углерода в двух

верхних динамических слоях графена описываются потенциалом Бреннера. Он имеет следующую форму [151, 152]

$$V_B = \sum_i \sum_{j>i} [V^R(r_{ij}) - \bar{b}_{ij} V^A(r_{ij})], \quad (3.1)$$

где  $r_{ij}$  – расстояние между парами ближайших атомов соседей  $i$  и  $j$ ;

$\bar{b}_{ij}$  – кратность связи, отражающая тип связи между атомами  $i$  и  $j$  и включающая многочастичные эффекты, необходимые для правильного описания связывания в гидрокарбонатах;

функции  $V^R(r_{ij})$  и  $V^A(r_{ij})$  – парно-аддитивные взаимодействия, представляющие все межатомные отталкивания (ядро-ядро, и т. д.) и притяжение от валентных электронов соответственно.

Для парно-аддитивных взаимодействий используются выражения потенциала второго поколения с реактивной эмпирической кратностью связи (REBO2) [152]. Они дают улучшенное соответствие упругих свойств алмаза и графита и более реалистично моделируют короткодействующие отталкивания твердой стенки по сравнению с более старой версией потенциала [151, 153], и определяются следующим образом:

$$V^R(r) = f^c(r) (1 + Q/r) A \exp(-\alpha r), \quad (3.2)$$

$$V^A(r) = f^c(r) \sum_{n=1}^3 B_n \exp(-\beta_n r). \quad (3.3)$$

Здесь  $B_1 = 12388.792$  эВ,  $\beta_1 = 47.21$  нм<sup>-1</sup>,  $Q = 0.0314$  нм,  $B_2 = 17.567$  эВ,  $\beta_2 = 14.33$  нм<sup>-1</sup>,  $A = 10953.544$  эВ,  $B_3 = 30.715$  эВ,  $\beta_3 = 13.83$  нм<sup>-1</sup>,  $\alpha = 47.47$  нм<sup>-1</sup>. Функция  $f^c(r)$  в (3.2) и (3.3) ограничивает диапазон ковалентных взаимодействий и имеет вид:

$$f^c(r) = \begin{cases} 1, & r < R_{ij}^{(1)} \\ \left[ 1 + \cos \left[ \frac{\pi(r - R_{ij}^{(1)})}{R_{ij}^{(2)} - R_{ij}^{(1)}} \right] \right] / 2, & R_{ij}^{(1)} < r < R_{ij}^{(2)} \\ 0, & r > R_{ij}^{(2)} \end{cases}, \quad (3.4)$$

где  $R_{ij}^{(1)} = D_{\min}$  и  $R_{ij}^{(2)} = D_{\max}$  – расстояния отсечки,  $D_{\min} = 0.17$  нм,  $D_{\max} = 0.2$  нм.

Для простоты функция кратности связи  $\bar{b}_{ij}$  выбрана как в первой версии потенциала Бреннера с параметрами для потенциала II в работе [151]. Код из программы TREMOLO [22] частично используется при вычислении кубических сплайнов и их производных в члене кратности связи. Расчет взаимодействий, получаемых из потенциала Бреннера, производится с помощью параллельного алгоритма, описанного в работе [25].

Использование парных взаимодействий из REBO2 в данной модели обусловлено фактом, что REBO1 не способен надлежащим образом описать короткодействующее отталкивание, возникающее при малых расстояниях между поверхностями [152, 153]. Однако более сложная форма члена кратности связи в REBO2 и, следовательно, более интенсивные вычисления заставили использовать  $\bar{b}_{ij}$  из REBO1 из-за вычислительных ограничений. Существуют несколько аргументов, оправдывающих данный подход в контексте нашей задачи. Проанализируем роли, которые играют различные вклады в REBO потенциале. Энергетика каждой гидрокарбонатной структуры определяется парными членами  $V^R(r_{ij})$  и  $V^A(r_{ij})$ , последний из которых модулирован функцией кратности связи  $\bar{b}_{ij}$ . Основная цель  $\bar{b}_{ij}$  – подходящим образом подстраивать энергию атомной структуры, когда возникают изменения в локальном атомном окружении. Это достигается путем отслеживания числа ближайших соседей атомов углерода и водорода и угла  $\theta$  между радиус-векторами, проведенными к ближайшим соседям. Если атомная структура не изменяется, функция  $\bar{b}_{ij}$  может быть заменена своим численным значением для текущей конфигурации. В нашей модели атомная координация не изменяется значительно, поэтому мы могли подставить соответствующее численное значение вместо  $\bar{b}_{ij}$  в уравнение (3.1). Однако для учета изменений в локальном окружении вследствие тепловых флуктуаций, используется функция  $\bar{b}_{ij}$  из REBO1, дающая значение  $\bar{b}_{ij}$  близкое к значению, получаемому из REBO2 для графита в равновесном состоянии. Подставляя  $\theta = 120^\circ$



и  $r = 0.142$  нм в выражения для  $G(\theta)$  и  $V_B$  из REBO1 [151] можно получить  $G(\theta) = 0.0372$ ,  $\bar{b}_{ij} = 0.9648$  и  $V_B = -5.2854$  эВ. Для REBO2 соответствующие значения равны [152]:  $G(\cos(\theta)) = 0.0528$ ,  $\bar{b}_{ij} = 0.9511$  и  $V_B = -4.9861$  эВ. Различие в энергии связи между двумя потенциалами составляет лишь 6 %. Это допустимо для нашей задачи, поскольку, учитывая другие аппроксимации модели, мы не претендуем получить точные количественные результаты. Отметим, однако, что значительное отклонение атома от равновесного положения может привести к неустойчивости, являющейся следствием неспособности используемой  $\bar{b}_{ij}$  должным образом описывать значительные изменения в атомной координации, что имеет результатом перегруппировку атомов и образование дефектов.

В качестве других аргументов по использованию такого потенциала следует отметить, что когда главный интерес направлен на межслойные процессы, часто используются аппроксимации взаимодействия атомов внутри слоев [5, 83, 94, 95]. Говоря о возможном отличии упругих постоянных слоев графена от точного значения вследствие использования приближенного выражения для потенциала Бреннера, как показывают наши оценки в п. 3.2.2.4, данное расхождение вероятно имеет количественное, но не качественное влияние на расслоение. К тому же, наша модель обеспечивает перспективы для изучения влияния жесткости слоев на рассматриваемый процесс. Наконец, единообразное описание энергии связи атомов в слоях позволяет сравнивать поведение, полученное для различных межслойных потенциалов, что является целью текущего исследования.

**Другие взаимодействия.** Для моделирования раскалывания графита ключевую роль может играть надлежащее описание межслойного связывания [103, 137]. Парный ЛДП может описать общее межмолекулярное связывание слоев графена, но он является слишком гладким, чтобы отразить вариации в относительном выстраивании соседних графитовых поверхностей, что также является справедливым для других потенциалов, таких как AIREBO [154]. Причина этого в том, что потенциальный рельеф главным образом определяется вкладом от делокализации электронов [136, 137], который является анизотропным и не

может быть описан естественным путем одним масштабом длины ЛД потенциала. Поскольку при расслоении верхний графеновый слой деформируется, анизотропное взаимодействие существенно изменяется, что может весьма повлиять на изучаемый процесс. Для раскрытия этого эффекта рассматриваются два типа межслойных потенциалов. Первым является зависящий от относительного размещения слоев потенциал Колмогорова-Креспи (registry-dependent interlayer potential (RDP)), имеющий вид [137]:

$$V(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{n}_i, \mathbf{n}_j) = e^{-\lambda(r_{ij}-z_0)}[C + f(\rho_{ij}) + f(\rho_{ji})] - A \left( \frac{r_{ij}}{z_0} \right)^{-6}, \quad (3.5)$$

где  $\lambda = 36.29 \text{ нм}^{-1}$ ,  $z_0 = 0.334 \text{ нм}$ ,  $C = 3.030 \text{ мэВ}$ ,  $A = 10.238 \text{ мэВ}$ . Потенциал содержит пропорциональное  $r^{-6}$  ВДВ притяжение и экспоненциально затухающее отталкивание благодаря перекрытию волновых функций электронов атомов углерода различных слоев. Чтобы воспроизвести направленность перекрытия, введена функция  $f$ , быстро спадающая с поперечным расстоянием  $\rho$ :

$$f(\rho) = \exp(-\rho/\delta)^2 \sum C_{2n} (\rho/\delta)^{2n}, \quad (3.6)$$

где  $C_0 = 15.71 \text{ мэВ}$ ,  $C_2 = 12.29 \text{ мэВ}$ ,  $C_4 = 4.933 \text{ мэВ}$ ,  $\delta = 0.0578 \text{ нм}$ . Величина  $\rho$  определяется через расстояние  $\mathbf{r}_{ij}$  между парами атомов  $i$  и  $j$ , принадлежащими различным слоям, и вектор  $\mathbf{n}_k$  ( $k = i, j$ ), являющийся нормалью к  $sp^2$  плоскости вблизи атома  $k$ :

$$\rho_{ij}^2 = r_{ij}^2 - (\mathbf{n}_i \mathbf{r}_{ij})^2, \rho_{ji}^2 = r_{ij}^2 - (\mathbf{n}_j \mathbf{r}_{ij})^2. \quad (3.7)$$

В данном исследовании  $\mathbf{n}_k$  рассчитывается как “локальная” нормаль, т. е. как среднее значение трех нормированных векторных произведений векторов смещения к ближайшим соседям атома  $k$ , и это соответствует RDP1 в работе [137]. Для дальнедействующего ВДВ члена расстояние отсечки равно  $r_c = 2.7z_0 = 0.9018 \text{ нм}$ . Энергия связи слоев определяется выражением:

$$E_{il} = \sum_i \sum_{j>i} V(\mathbf{r}_{ij}, \mathbf{n}_i, \mathbf{n}_j). \quad (3.8)$$

В (3.8) суммирование выполняется по атомам углерода двух соседних слоев, и функция  $V$  определяется по формуле (3.5).

Сила, действующая на атом углерода вследствие межслойных взаимодействий, определяется следующим образом:

$$f_i = -\frac{\partial E_{il}}{\partial \mathbf{r}_i} = -\sum_i \sum_{j>i} \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i} = -\sum_i \sum_{j>i} \frac{dV}{dr} \mathbf{e}_{ri}, \quad (3.9)$$

$$\frac{dV}{dr} = e^{-\lambda(r-z_0)} \left[ -\lambda(C + f(\rho_{ij}) + f(\rho_{ji})) + \frac{df}{d\rho} \Big|_{\rho_{ij}} \frac{d\rho_{ij}}{dr} + \frac{df}{d\rho} \Big|_{\rho_{ji}} \frac{d\rho_{ji}}{dr} \right] + \frac{6A}{z_0} \left( \frac{r}{z_0} \right)^{-7}, \quad (3.10)$$

$$\frac{df}{d\rho} = \frac{2\rho}{\delta^2} e^{-(\rho/\delta)^2} \left[ C_2 - C_0 + \left( \frac{\rho}{\delta} \right)^2 \left( C_4 \left[ 2 - \left( \frac{\rho}{\delta} \right)^2 \right] - C_2 \right) \right], \quad (3.11)$$

$$\frac{d\rho_{ij}}{dr} = \left[ r^2 - (\mathbf{n}_i \mathbf{r})^2 \right]^{-0.5} [r - (\mathbf{n}_i \mathbf{r}) \cos \angle(\mathbf{r}, \mathbf{n}_i)], \quad (3.12)$$

$$\frac{d\rho_{ji}}{dr} = \left[ r^2 - (\mathbf{n}_j \mathbf{r})^2 \right]^{-0.5} [r - (\mathbf{n}_j \mathbf{r}) \cos \angle(\mathbf{r}, \mathbf{n}_j)]. \quad (3.13)$$

В (3.9)  $\mathbf{e}_{ri}$  обозначает единичный вектор вдоль направления радиус-вектора  $\mathbf{r}_{ij}$ , соединяющего атомы  $i$  и  $j$  из различных слоев. Символом  $\angle(\mathbf{r}, \mathbf{n}_i)$  обозначен угол между радиус-вектором и локальной нормалью.

Наличие нормалей в RDP делает его многочастичным потенциалом, требующим намного больших вычислительных затрат по сравнению с простыми парными потенциалами. В данной модели рассматриваются взаимодействия только между соседними слоями, и они рассчитываются с использованием специально разработанного алгоритма (приведенного в Приложении А) [35], основанного на связанных списках ячеек [21, 22]. Метод связанного списка ячеек позволяет организовать информацию о положениях атомов таким образом, что требуемые вычислительные затраты оказываются пропорциональны числу атомов  $N$  (а не  $N^2$ , как при переборе всех соседей) [9, 10, 23]. Его идея состоит в следующем. Как отмечалось, ковалентные связи имеют малый радиус действия, порядка 0.2 нм. Поэтому для потенциала Бреннера вводится радиус отсечки  $r_{Bc} = 0.2$  нм. Если

расстояние между атомами превышает это значение, то считается, что ковалентная связь отсутствует. Область моделирования разделяется на кубические ячейки, длина ребра которых превышает указанный радиус отсечки  $r_{Bc}$  (см. рис. 3.2, слева). Если атомы приписываются к ячейкам, исходя из их текущих координат, то взаимодействия возможны только между атомами находящимися или в одной и той же ячейке, или в непосредственно соседних ячейках. Если ни одно из этих двух условий не выполняется, то атомы должны находиться, по крайней мере, на расстоянии радиуса отсечки. Организация индексов атомов в каждой из ячеек в связанные списки позволяет достичь пропорциональности времени вычислений числу атомов  $N$ . При выполнении вычислений производится обход ячеек по определенному правилу. В нашем алгоритме производится сканирование ячеек по пути, отмеченному стрелками на рис. 3.2 слева для данной ячейки  $m$ . Данный обход ячеек мы будем называть *длинным циклом* для ячейки  $m$ .

Однако даже использование списка ячеек обычно не позволяет проводить расчеты для относительно больших систем, и часто имеется необходимость в использовании параллельных вычислений. Популярным подходом параллелизации МД кода для суперкомпьютеров с распределенной памятью является метод доменной декомпозиции, использованный в данной работе. Ее суть в следующем [21, 22]. Область моделирования разбивается на подобласти, каждая из которых присваивается одному процессору или процессорному ядру (см. рис. 3.2, справа). Все атомы, находящиеся в данной подобласти в некоторый момент времени, принадлежат соответствующему процессору. Когда атом перемещается между подобластями, все связанные с ним переменные явно передаются из одного процессора другому. Существует экономия памяти, а также коммуникаций, необходимых для передачи информации об атомах, поскольку на протяжении одного временного шага такие перемещения имеют место для сравнительно небольшого числа атомов. Если в подобласти находится сравнительно много атомов и используется короткодействующий потенциал, то большая часть взаимодействий имеет место внутри подобласти, и относительно немного — между атомами в при-

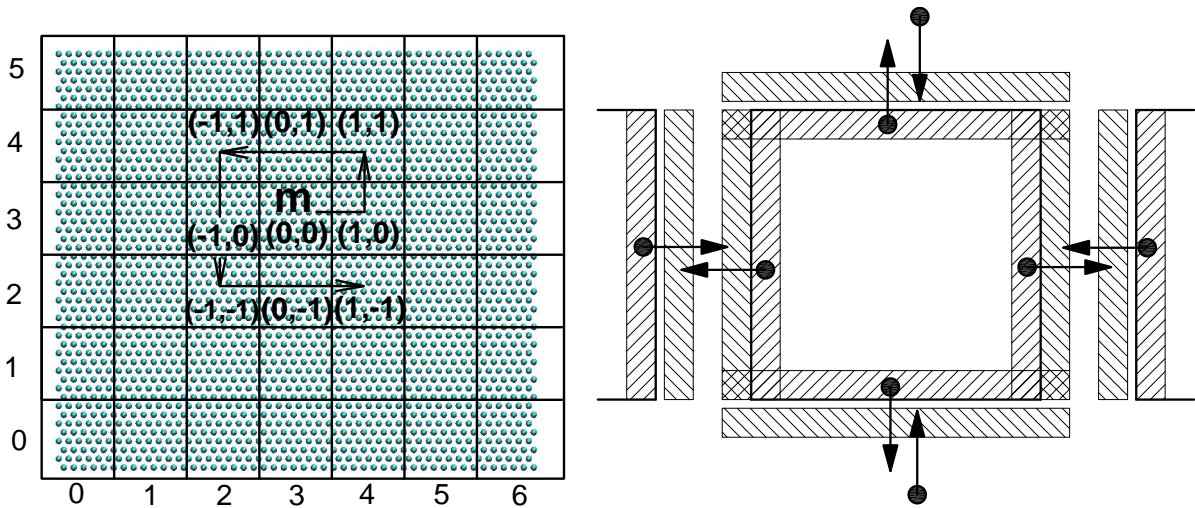


Рис. 3.2. Схематическая иллюстрация разбиения области моделирования на ячейки и сканирования ячеек по длинному пути в плоскости  $xu$  (слева); принцип доменной декомпозиции (справа)

легающих подобластях. Чтобы учесть последние, копии координат атомов, близких к любой границе подобласти, перед вычислением взаимодействий также помещаются в процессор, управляющий смежной подобластью. Данные атомы часто называются виртуальными или атомами-копиями. Эта передача информации требует малую долю атомов и коммуникаций. В целом, для эффективной работы метода доменной декомпозиции требуется быстрая сеть с высокой пропускной способностью и малыми задержками. Примеры программной реализации метода можно найти в работах [21, 22].

Что касается взаимодействий зонд–подложка, то предполагается, что они имеют место только с верхним слоем графита и описываются парным ЛДП

$$V_{LJ} = \begin{cases} 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right], & r < r_c \\ 0, & r \geq r_c \end{cases}, \quad (3.14)$$

где  $r$  – расстояние между парой атомов вольфрама и углерода,  $\sigma = 0.5z_0$ , и расстояние отсечки  $r_c$  имеет такое же значение, как для RDP1. Уравнения движения интегрируются методом Верле [21] с временным шагом  $\Delta t = 0.1$  фс.

Необходимая температура поддерживается через термостат Берендсена,

связанный с двумя динамическими графитовыми слоями и реализованный как в работе [22]. Термостат учитывает численные ошибки и ошибки округления, накапливаемые на каждом шаге интегрирования, а также обеспечивает способ отвода излишка тепла, который возникает в результате того, что над системой производится работа при приближении и отводе зонда. Реализация термостата включает перемасштабирование скоростей на множитель  $\beta$  следующего вида:

$$\beta = \sqrt{1 + \gamma \left( \frac{T_0}{T} - 1 \right)}, \quad (3.15)$$

где  $T_0$  и  $T$  — желаемая и текущая температуры системы, соответственно, и  $\gamma \in [0;1]$  характеризует быстроту диссипации тепла. В расчетах используется  $\gamma = 0.4$ , соответствующее довольно сильному сцеплению с тепловой ванной для предотвращения разрушения верхнего слоя графена. Скорости перемасштабируются не каждый временной шаг, но каждые 10 временных шагов (или 1 фс в физических единицах), а в промежуточные моменты времени система интегрируется без масштабирования, что позволяет уменьшить его влияние на распределение энергии в системе. Детали реализации описаны в [4, 22].

### 3.2. Результаты компьютерных экспериментов [30–32, 35, 140–145]

При движении адгезивного зонда относительно поверхности могут возникнуть несколько сценариев поведения системы. В данном исследовании рассматриваются две возможные ситуации — контакт нановыступа с подложкой и индентация графитового образца. Первый наблюдается, когда зонд подводится по направлению к поверхности только до контакта, после чего он отводится от образца. Индентация имеет место, когда нановыступ продвигается ниже точки контакта, и образец сжимается зондом. Большое количество экспериментальных и теоретических исследований наноиндентации широкого класса материалов было выполнено на протяжении последних двух десятилетий [4, 6, 96, 155–163], и можно отметить следующие результаты, относящиеся к нашей работе. Когда

сильно адгезивный зонд приближается к подложке, наблюдается явление, называемое “прыжок для контакта” (ПК) [4, 156], проявляющееся в “прыжках” вверх атомов поверхности, чтобы смочить зонд. В этом случае контакт между зондом и образцом формируется до того, как поверхность зонда достигает равновесного положения поверхности подложки. Если зонд далее продолжает двигаться по направлению к образцу, происходит индентация последнего. В наших компьютерных экспериментах имеет место схожая ситуация — наблюдается индентация образца, хотя нижние атомы зонда не достигают равновесной высоты верхнего слоя графена. Говоря о вычислениях, в которых рассматривается контакт, движение зонда будем иногда называть индентацией для краткости.

### **3.2.1. Влияние энергии взаимодействия зонд–образец и скорости движения зонда**

Поскольку в литературе отсутствуют точные значения энергии взаимодействия атомов вольфрама и графита, принято решение изучить расслоение графита для нескольких значений  $\epsilon$  в уравнении (3.14), а именно, 0.1, 0.25, 0.5, 1, и 6 эВ. Движение нановыступа происходит следующим образом. После уравнивания системы на протяжении первых 10000 временных шагов при 298 К с зондом вне области взаимодействия, расположенным на высоте 1.16 нм над поверхностью, выступ начинает понижаться в направлении к образцу. Движение зонда происходит путем пошагового изменения  $z$ -координат атомов вольфрама. Шаг равен 0.01304 нм в расчетах, относящихся к индентации, и 0.03144 нм и 0.04716 нм, когда рассматривается контакт. Система целиком уравнивается на протяжении 500 или 100 временных шагов между смещениями нановыступа для индентации и контакта, соответственно. Упомянутые величины соответствуют скоростям индентации 260.8 м/с, 3144 м/с, и 4716 м/с. Когда изучается контакт, зонд отводится от поверхности не сразу, а в наинизшей точке происходит задержка длительностью 2000 временных шагов с целью образования контакта

между ближайшими атомными слоями двух граничащих материалов. В отличие от сказанного, для индентации зонд немедленно отводится от поверхности после достижения минимальной высоты. Длительность моделирования для медленной и быстрой скоростей индентации составляет 10 пс и 2.5 пс, соответственно.

На протяжении 1 пс после периода уравнивания при моделировании индентации, когда силы между зондом и образцом все еще нулевые, средние значения межслойного расстояния и энергии связи двух верхних динамических слоев графена составляют  $0.336 \pm 0.004$  нм и  $41.6 \pm 0.8$  мэВ, соответственно. Эти значения отличаются от 0.334 нм и 48 мэВ, рассчитанных для жестких слоев, используя RDP [137] приблизительно на 1 % и 15 %. Данное несоответствие может быть отнесено к конечному расстоянию отсечки, тепловым колебаниям нормалей и использованию локальных нормалей вместо полулокальных. Тем не менее, полученные величины близки к экспериментальным значениям [137].

В экспериментах получают зависимости сила–расстояние, отражающие изменения нормальной силы, действующей на зонд, с расстоянием до поверхности. В данной работе эта сила вычисляется как сумма  $z$  компонент сил, действующих на атомы вольфрама со стороны графитового образца, и они усредняются на протяжении последних 100 временных шагов процедуры уравнивания между смещениями зонда. Результаты расчетов изложены ниже.

**Индентация.** На рис. 3.3 и рис. 3.4 представлены кривые сила–расстояние, временные зависимости нормальной силы  $F$ , действующей на нановыступ, и потенциальной энергии  $E_{\text{pot}}$  системы (приходящейся на атом), полученные в вычислениях, соответствующих индентации при различных значениях  $\varepsilon$  в уравнении (3.14). После начального медленного изменения силы между подложкой и нановыступом по мере того как последний подводится к поверхности, наблюдается начало неустойчивости, означаемое возрастанием притяжения между двумя поверхностями (оно соответствует отрицательному значению силы). Это сопровождается уменьшением потенциальной энергии системы (см. рис. 3.4), имеющим тем большее значение, чем сильнее взаимодействие зонд–образец.



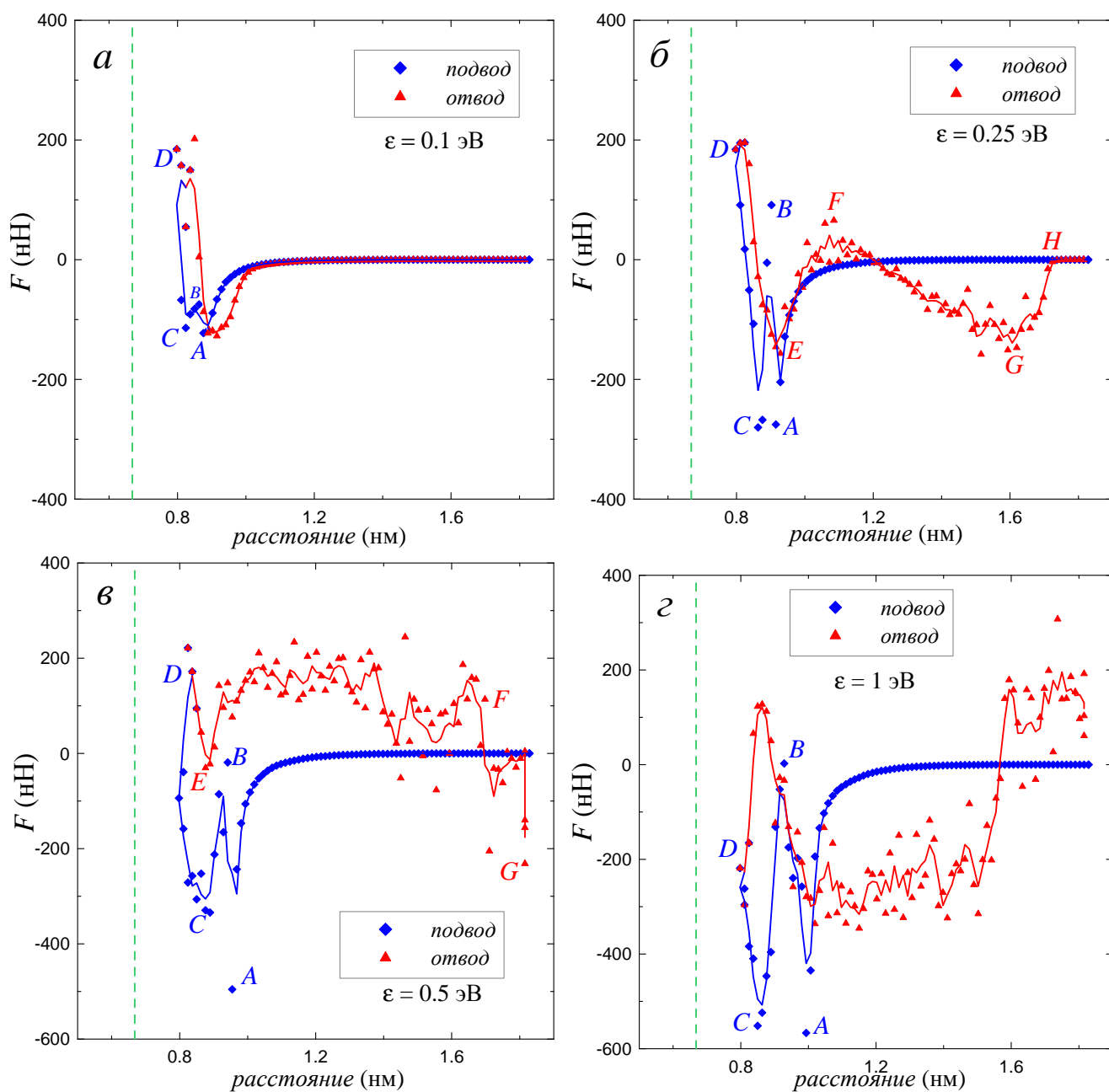


Рис. 3.3. Нормальная сила, действующая на нановыступ, при его приближении и отводе от графитовой поверхности со скоростью 260.8 м/с. Значения оси абсцисс соответствуют вертикальному расстоянию между жестким слоем графена и нижним атомным слоем вольфрама. Сплошные линии изображают средневзвешенную величину измеренных данных и представлены для удобства восприятия. Прерывистая линия соответствует равновесному положению верхнего углеродного слоя, которое предполагается равным 0.668 нм от нижнего слоя

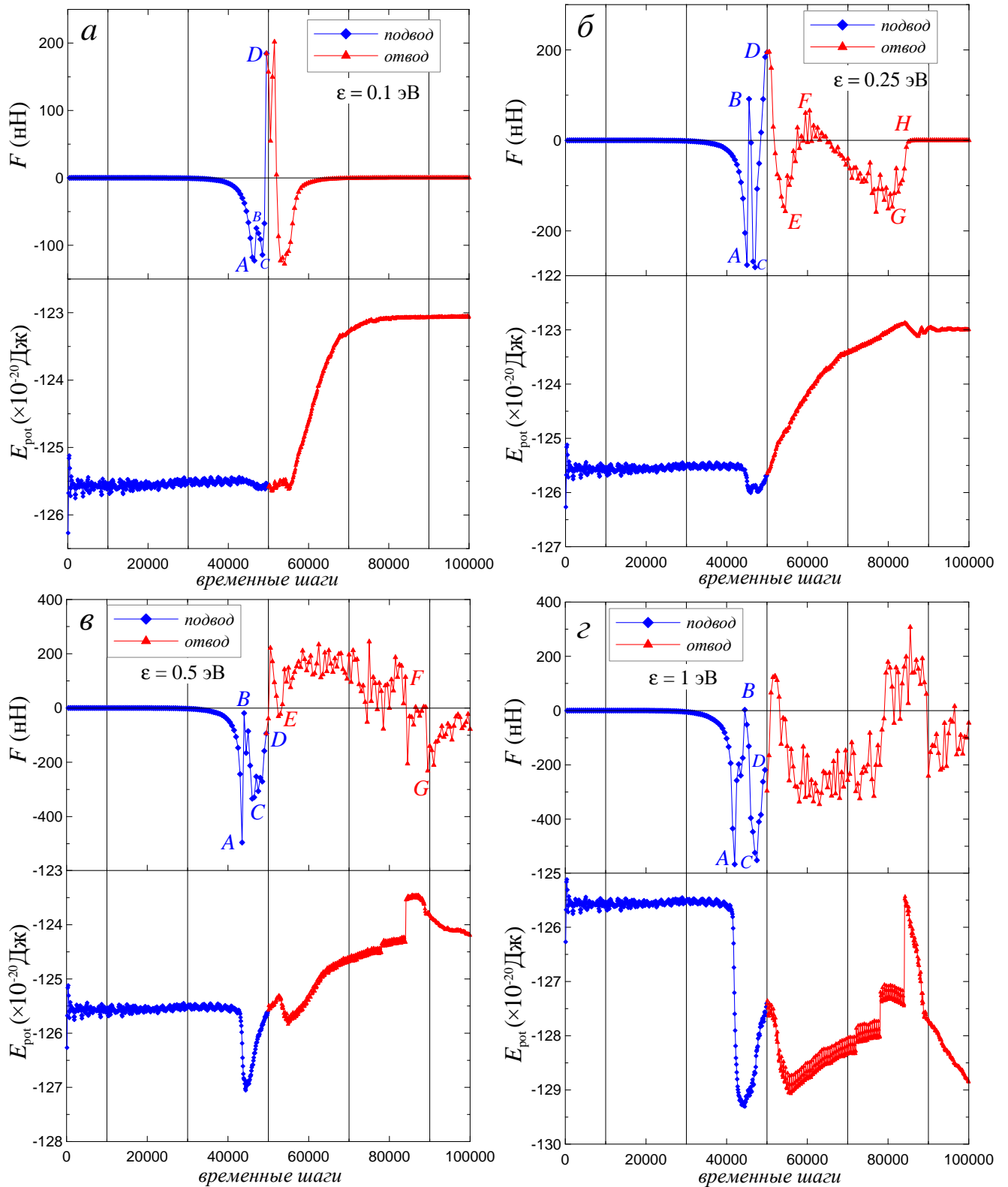


Рис. 3.4. Временные зависимости нормальной силы, действующей на зонд, и потенциальной энергии системы (на атом) для различных величин взаимодействий между зондом и подложкой

Максимум притяжения (точка *A* на рис. 3.3 и рис. 3.4) соответствует явлению ПК, возникающему путем быстрого процесса, при котором атомы углерода под выступом смещаются по направлению к нему на протяжении короткого временного интервала  $\sim 0.5$  пс. ПК связывают главным образом с индуцированной зондом деформацией образца [156], начинающейся, когда расстояние между ближайшими атомными слоями двух граничащих материалов находится в диапазоне приблизительно 0.19 нм для наименьшего и 0.33 нм для наибольшего  $\varepsilon$ . Это явление еще более подтверждается временными зависимостями энергии связи  $E_{i1}$  двух верхних слоев графена, показанными на рис. 3.5, где острые пики или быстрое увеличение  $E_{i1}$  наблюдаются между 40000 и 50000 временными шагами для  $\varepsilon = 0.25, 0.5$ , и 1 эВ, соответственно. ПК приводит к столкновению атомов углерода с абсолютно жестким нановыступом, что обуславливает внезапное падение притяжения (точка *B* на рис. 3.3 и рис. 3.4), величина которого больше для более сильных взаимодействий зонд–подложка. Дальнейшее продвижение зонда результирует в уменьшении отталкивания, а после достижения точки *C* наблюдается новое резкое увеличение силы (*CD* сегмент кривых), указывающее на область отталкивающей стенки, соответствующей индентации образца [4, 157].

В некоторых работах, касающихся молекулярной динамики наноиндентации [96, 156, 159, 160], поддерживаются условия постоянной температуры. Однако в текущих вычислениях, несмотря на сильное сцепление атомов с термостатом, тепло не имело достаточно времени для диссипации на протяжении уравнивания между смещениями зонда. Нагрев образца на протяжении индентации составлял от 30 К до 70 К для наименьшего и наибольшего значений  $\varepsilon$  соответственно.

Для  $\varepsilon = 0.1$  эВ явление ПК очень слабо выражено на рис. 3.3а или рис. 3.4а, а на рис. 3.5 оно совсем не обнаруживается. Тем не менее, его присутствие подтверждается анимациями, полученными в результате вычислений, и также очевидно из области отталкивающей стенки на рис. 3.3а и рис. 3.4а, являющейся индикатором индентации и, следовательно, непосредственного контакта

поверхностей. Последний не был бы возможен без ПК, т. к. минимальное расстояние между нижними атомами нановыступа и равновесным положением верхнего углеродного слоя во всех расчетах индентации составляло 0.12 нм.

Подъем зонда после индентации результирует в повышенной адгезии между зондом и поверхностью, о чем свидетельствует гистерезис на кривых сила—расстояние для всех величин взаимодействия зонд—подложка. Рассмотрим отвод нановыступа для каждого значения  $\varepsilon$  более детально. Он начинается после 50000 временных шагов во всех вычислениях, относящихся к индентации.

Для  $\varepsilon = 0.1$  эВ кривая сила—расстояние на рис. 3.3а при отводе зонда имеет почти такую же форму как и при подводе. Кривые характеризуются слабо выраженным гистерезисом, обусловленным адгезией атомов, и в энергии связи слоев на рис. 3.5 не наблюдается значительных изменений. Эти факты и окончательное приближение силы, действующей на зонд, к нулю указывают на отсутствие раскалывания образца для рассматриваемого  $\varepsilon$ . Как показывают видеонаимации компьютерного эксперимента, увеличение потенциальной энергии и  $E_{11}$  при отводе обусловлено механической нестабильностью в среднем графеновом слое, происходящей вследствие возмущения со стороны зонда и имеющей результатом образование дефектной структуры этого слоя. Последнюю можно наблюдать на рис. 3.6.

Части зависимостей силы, соответствующие отводу на рис. 3.3б и рис. 3.4б для  $\varepsilon = 0.25$  эВ, могут быть разделены на четыре основные области (рис. 3.7 представляет несколько соответствующих мгновенных снимков системы). Участок  $DE$  указывает на увеличение притяжения при удалении зонда от подложки и отражает тенденцию атомов углерода противостоять отводу. Однако после точки  $E$  притяжение уменьшается, и отталкивание становится доминирующим. Это подсказывает, что атомы углерода в верхнем слое стремятся двигаться вверх (близко приближаясь к зонду и увеличивая силу отталкивания), и можно наблюдать тенденцию к расслоению верхнего слоя из увеличения  $E_{11}$  на рис. 3.5.

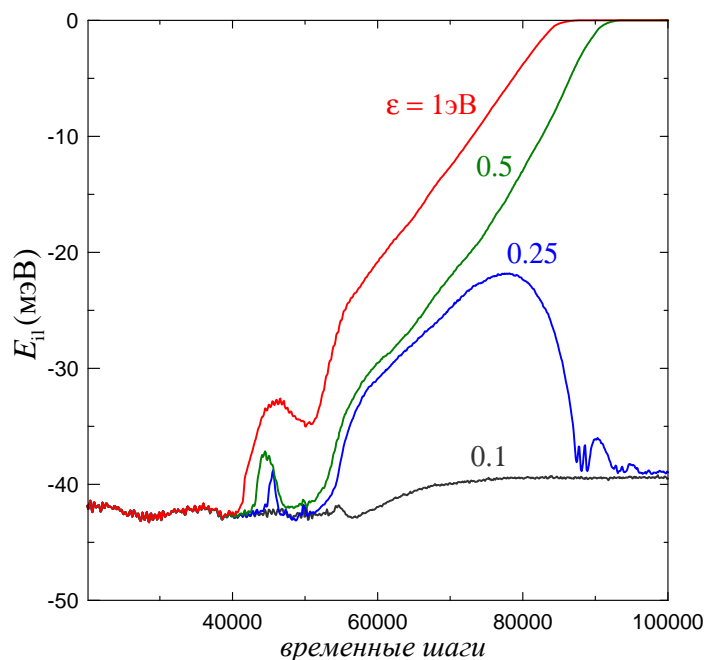


Рис. 3.5. Временные зависимости энергии связи двух верхних слоев графена (после уравнивания) для различных амплитуд взаимодействия зонд—образец

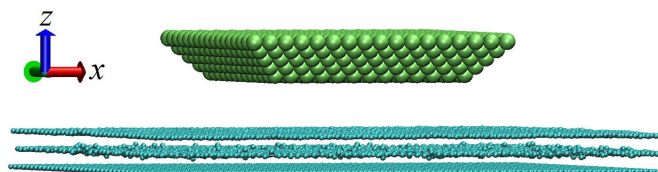


Рис. 3.6. Система в конце моделирования индентации с  $\varepsilon = 0.1$  эВ. Некоторые атомы углерода в среднем слое покидают  $sp^2$  плоскость и обуславливают образование дефектной атомной структуры

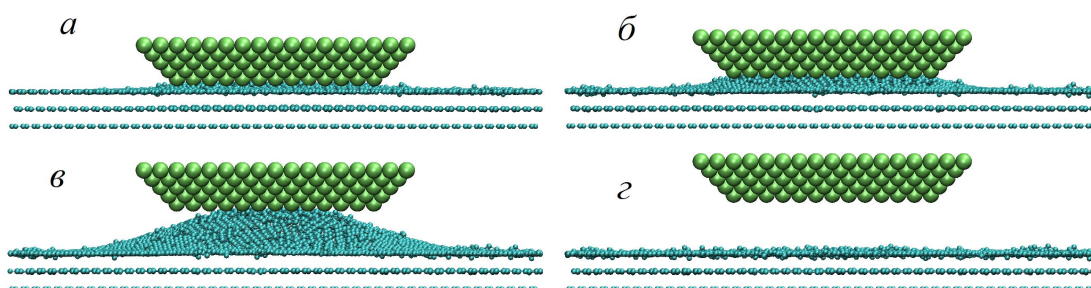


Рис. 3.7. Мгновенные атомные конфигурации при индентации с  $\varepsilon = 0.25$  эВ, соответствующие следующим участкам на рис. 3.3б и рис. 3.4б: (а) точка  $E$ , (б) точка  $F$ , (в) середина участка  $GH$ , (г) конечное состояние

Тем не менее, используемое значение  $\varepsilon$  не достаточно для снятия верхнего слоя, поэтому по достижении расстояния около 1.2 нм на участке  $FG$  притяжение становится доминирующим снова, и на отрезке  $GH$  зонд “теряет” атомы углерода, которые возвращаются в равновесное вертикальное положение верхнего слоя. Это также подтверждается быстрым спаданием  $E_{11}$  после 80000 временных шагов и конечным приближением силы к нулю. Описанные результаты сходны с экспериментально наблюдаемым поведением зонда ФСМ, когда он взаимодействует с поверхностью, загрязненной молекулами жидкости. Зонд необходимо протянуть определенное расстояние, называемое длиной свободного разрыва, чтобы избавиться от мениска молекул жидкости [82]. Однако в нашем случае роль молекул жидкости играют атомы углерода, и слоистая структура обуславливает отталкивающий участок  $EF$ , который отсутствует в указанных экспериментах. Конечное увеличение потенциальной энергии и  $E_{11}$  по сравнению с начальными значениями является результатом формирования дефектной структуры в верхнем слое, что можно увидеть из рис. 3.7г. Ситуация отличается от предыдущего случая, где дефекты генерировались во втором слое.

Значение  $\varepsilon = 0.5$  эВ достаточно для полного отслоения верхнего слоя как подсказывают рис. 3.3в, рис. 3.4в, и рис. 3.8. После умеренного увеличения притяжения до точки  $E$ , сила является главным образом отталкивающей до того, как достигается точка  $F$ . Это проявляет тенденцию атомов углерода толкать зонд вверх и, следовательно, двигаться в этом направлении, таким образом стимулируя отслоение верхнего слоя. Внезапное изменение отталкивания на притяжение после точки  $F$  на рис. 3.3в и рис. 3.4в является индикатором последнего этапа расслоения, в котором должны быть преодолены силы между пластинами графена на краях, и наблюдается выпучивание верхнего слоя (см. рис. 3.8в). Конечная конфигурация показывает полностью удаленный верхний слой (рис. 3.8г), соответствующий нулевой межслойной энергии на рис. 3.5.

Немонотонное поведение зависимостей сила—расстояние при разделении после индентации является очевидной для больших значений  $\varepsilon$ . Оно также на-

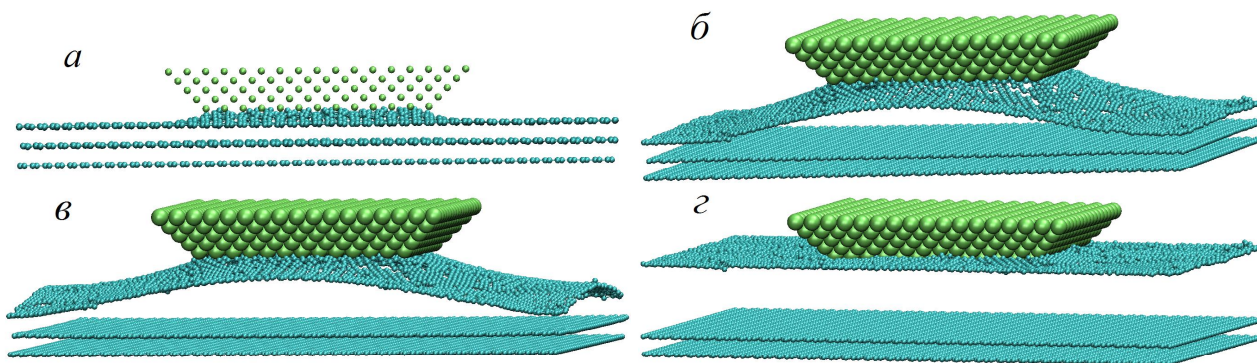


Рис. 3.8. Мгновенные снимки системы при индентации с  $\varepsilon = 0.5$  эВ, соответствующие следующим частям рис. 3.3в и рис. 3.4в: (а) точка ПК А (радиус атомов вольфрама уменьшен для ясности), (б) точка F, (в) точка G, (г) отслоение верхнего слоя в конце моделирования

блюдалось при моделировании наноиндентации металлов [6, 156] и было ассоциировано с атомными структурными трансформациями при удлинении соединительной шейки, возникающей в металлических системах. В нашем случае разброс точек данных может быть приписан к относительно большому шагу смещения зонда, что приводит к значительным столкновениям атомов углерода с нановыступом, т. к. механические напряжения в графеновой пластине имеют достаточно времени для релаксации между смещениями нановыступа, в отличие от быстрой индентации, как будет показано позже. Абсолютная жесткость зонда также может давать вклад в такое поведение, поскольку атомы вольфрама не могут откликаться на столкновения путем деформации, чтобы смягчить удары и уменьшить разброс данных. В некоторых работах производится дополнительное усреднение кривых сила–расстояние, чтобы отфильтровать шум от тепловых вибраций [159, 160]. Это не было выполнено в данном исследовании.

Для  $\varepsilon = 1$  эВ также наблюдается расслоение. Хотя кривые на рис. 3.3г и рис. 3.4г имеют отличную от предыдущего случая формы, их можно интерпретировать аналогичным образом. Здесь отметим, что такое большое притяжение обуславливает значительное смачивание атомами углерода, индуцированное адгезией, краев зонда, так что атомы прикрепляются к боковым граням нановы-

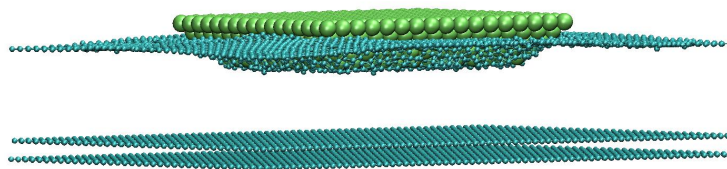


Рис. 3.9. Конечная конфигурация системы после индентации для  $\varepsilon = 1$  эВ

ступа, что можно видеть на рис. 3.9.

Рассмотрение отколотого слоя для двух описанных случаев указывает на то, что он имеет относительно большие области с перегруппировкой атомов в конфигурации, отличные от начальной гексагональной решетки. Эти структурные трансформации ответственны за изменения потенциальной энергии на рис. 3.4*в* и рис. 3.4*г* (изменения в энергии связи слоев значительно не влияют на полную потенциальную энергию  $E_{\text{pot}}$  системы, т. к.  $E_{\text{ил}}$  меньше примерно на 3 порядка величины, чем  $E_{\text{pot}}$ ). Согласно экспериментам, дефекты в графене могут существовать без значительных структурных перегруппировок окружающих областей [100]. Трансформации, наблюдаемые в вычислениях, не могут быть следствием нагрева, т. к. он относительно невелик. Можно заключить, что старая версия функции кратности связи потенциала Бреннера, используемая в данной работе, не способна должным образом описать дефекты в графене. Это также может быть причиной генерации дефектов для  $\varepsilon = 0.1$  и  $0.25$  эВ, упомянутой выше.

**Контакт.** С целью изучения возможности образования кусочка, прикрепленного к нановыступу, была выполнена вторая серия вычислений, в которой рассматривался контакт. В этих компьютерных экспериментах зонд движется с высокими скоростями (данными в подразделе 3.1), и он не сжимает подложку, но после образования контакта немедленно отводится от образца. Для обеспечения условий, в которых избыточное тепло не имеет достаточно времени диссипировать, требуются значительно большие скорости по сравнению с индентацией. Это позволяет достичь высоких значений температуры, необходимых для вклада в разрыв ковалентных связей в слое графена. Однако как показали компьютерные эксперименты, ни одна из комбинаций значений параметров, упомянутых в по-



дразделе 3.1, не дала ожидаемого результата. Поэтому проведены дополнительные расчеты, в которых начальное расстояние между верхним углеродным слоем и нижним слоем зонда увеличено на 0.5 нм, и использованы значения 4814 м/с и 6 эВ для скорости индентации и  $\epsilon$  соответственно. Указанные изменения способствовали образованию кусочка. Рассмотрим этот случай более детально.

Когда зонд приближается к поверхности, наблюдается постепенное увеличение притяжения, за которым следует прыжок для контакта (точка *A* на рис. 3.10 и рис. 3.11). Резкий скачек силы представлен участком *AB*, как в случае индентации. Отвод начинается после точки *C* и обуславливает быстрое возрастание притяжения, которое уменьшается до точки *D*. Отметим отсутствие большого разброса точек данных в отличие от индентации. Это может быть приписано сильному сцеплению зонд—подложка, а также высокой скорости, не позволяющей атомам углерода сталкиваться с нановыступом между его смещениями. Как показывают анимации, уменьшение притяжения обусловлено разрывом межатомных связей в верхнем графеновом слое. Разрушение большинства связей приводит к образованию кусочка, выраженного в значительном падении силы после точки *D*. Конечные конфигурации системы показаны на рис. 3.12. На протяжении данных расчетов температура поднялась до 1280 К, что приблизительно в 4.3 раза больше, чем при индентации.

Как можно увидеть из рис. 3.12, кусочек очень деформирован и практически полностью потерял свою гексагональную структуру. Атомы в верхнем слое графена также переупорядочены в структуру, отличную от начальной. Причинами для этого могут быть очень высокая поверхностная энергия зонда, обусловленная большим значением  $\epsilon$ , и использование функции кратности связи из первой версии потенциала Бреннера. Отмеченные факты налагают очевидные ограничения на нашу модель в отношении полного воспроизведения явления суперсмазывания, поскольку, как предполагается, оно основывается на симметрии графитовой решетки. Рассмотренный сценарий образования нанокусочка, происходящий относительно далеко от краев графена, практически невозможно наблюдать

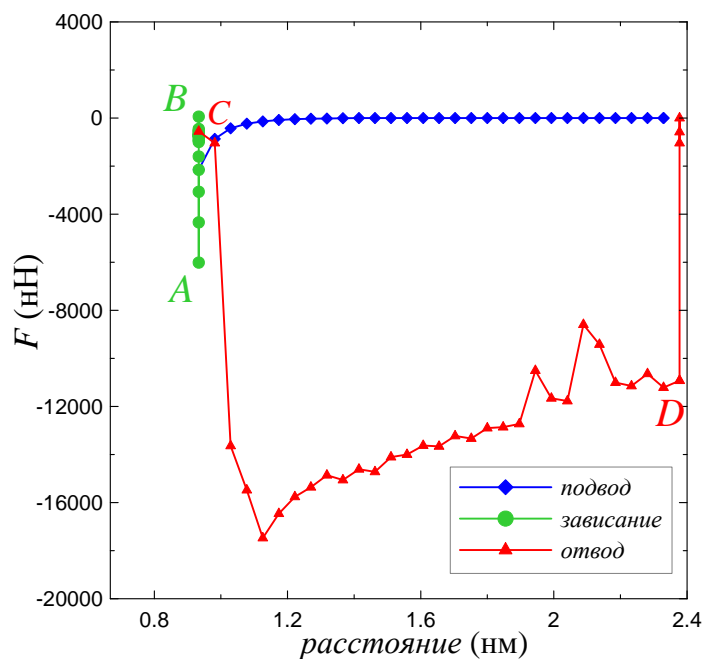


Рис. 3.10. Кривая сила–расстояние, полученная при моделировании контакта. Равновесное положение верхнего графитового слоя совпадает с минимальным значением абсциссы на графике

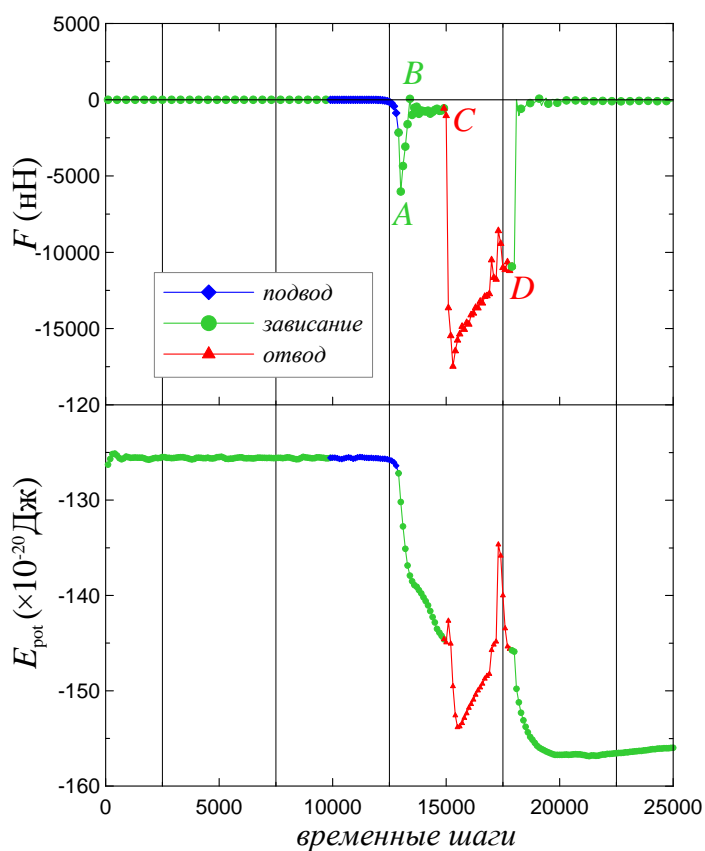


Рис. 3.11. Временные зависимости нормальной силы, действующей на зонд, и потенциальной энергии системы (на атом) для контакта

экспериментально, поскольку он требует очень высоких скоростей индентации и поверхностных энергий зонда (хотя на величины скорости моделирования может влиять сильное сцепление с термостатом). Более вероятным является раскалывание, возникающее на границах зерен поликристаллического графитового образца, используемого в экспериментах [12].

### 3.2.2. Влияние температуры

С целью выявления влияния температуры на расслоение графита проведены дополнительные компьютерные эксперименты. Взаимодействия атомов углерода в слоях графена описываются потенциалом Бреннера, представленным выше. Кроме того, производится сравнение поведения системы при использовании потенциалов Колмогорова-Креспи (RDP) и ЛДП. Для этого проведены две серии вычислений. Во второй серии энергия связи слоев представлена парным ЛДП:

$$V_{LJ} = \begin{cases} 4\varepsilon_{CC} \left[ \left( \frac{\sigma_{CC}}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{CC}}{r} \right)^6 \right], & r < r_c \\ 0, & r \geq r_c \end{cases}, \quad (3.16)$$

где  $r$  — расстояние между парой атомов углерода из соседних слоев. Значения  $\varepsilon_{CC} = 2.8$  мэВ и  $\sigma_{CC} = 0.333$  нм подобраны таким образом, чтобы получить значения энергии связи слоев и расстояния между слоями, близкие к тем, что дает RDP. Радиус отсечки  $r_c$  имеет такое же значение, как и для RDP.

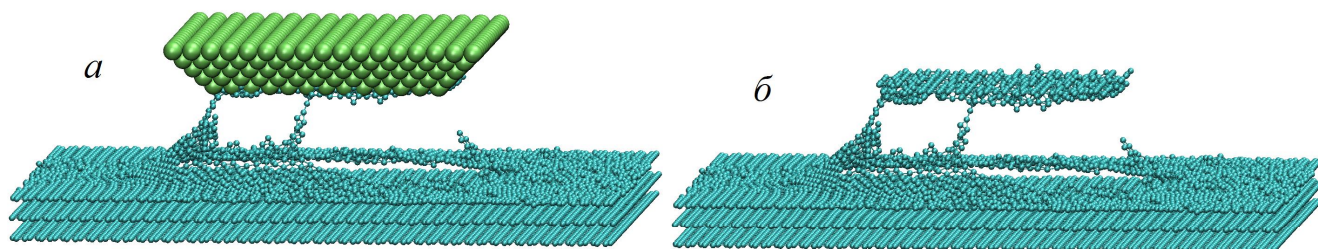


Рис. 3.12. Конфигурации системы в конце моделирования контакта. Верхний слой разорван и кусочек прикреплен к нановыступу

Взаимодействие между зондом и атомами углерода верхнего слоя графена описывается ЛД потенциалом с параметрами  $\varepsilon_{WC} = 0.5$  эВ,  $\sigma_{WC} = 0.5z_0$ , соответствующими  $\varepsilon_{CC}$ ,  $\sigma_{CC}$  в уравнении (3.16). Как было установлено выше, эти значения  $\varepsilon_{WC}$  и  $\sigma_{WC}$  обеспечивают условия для снятия верхнего слоя графена при комнатных температурах.

Движение зонда происходит пошагово, как было описано выше. Существуют следующие количественные отличия от предыдущих вычислений. Величина шага, с которым изменяется  $z$  координата атомов вольфрама, составляет 0.0106 нм. Система уравнивается на протяжении 40 фс между смещениями нановыступа. После достижения минимального расстояния между ближайшими атомными слоями двух граничащих материалов в 0.108 нм, зонд немедленно отводится от поверхности. Отмеченные величины соответствуют скорости движения зонда, равной 265 м/с. Длительность вычислений составляет 10 или 13 пс. Рассмотрим результаты, полученные с использованием RDP и ЛДП.

**Расслоение с использованием RDP.** На рис. 3.13 представлены зависимости сила—расстояние для различных температур  $T$ , полученные для RDP и отражающие изменения нормальной силы  $F$ , действующей на зонд, с расстоянием до поверхности. В данном случае сила  $F$  вычисляется так же, как и в расчетах, описанных в предыдущем пункте. Усреднение проводится на протяжении последних 10 фс процедуры уравнивания между смещениями зонда.

Рассмотрим поведение модели при  $T = 298$  К более детально (на рис 3.14 даны временные зависимости величин, а на рис. 3.15 — несколько мгновенных снимков системы в этом случае). После начального медленного изменения силы между графитовой подложкой и вольфрамовым нановыступом при движении последнего по направлению к поверхности, наблюдается начало неустойчивости, выраженное в резком увеличении притяжения между двумя поверхностями. Это сопровождается резким уменьшением потенциальной энергии  $E_{\text{pot}}$  системы (рис. 3.14а). Максимальное притяжение (точка А на рис. 3.13а и рис. 3.14а, см. также рис. 3.15а) соответствует явлению ПК [4, 156]. ПК выражен на временных

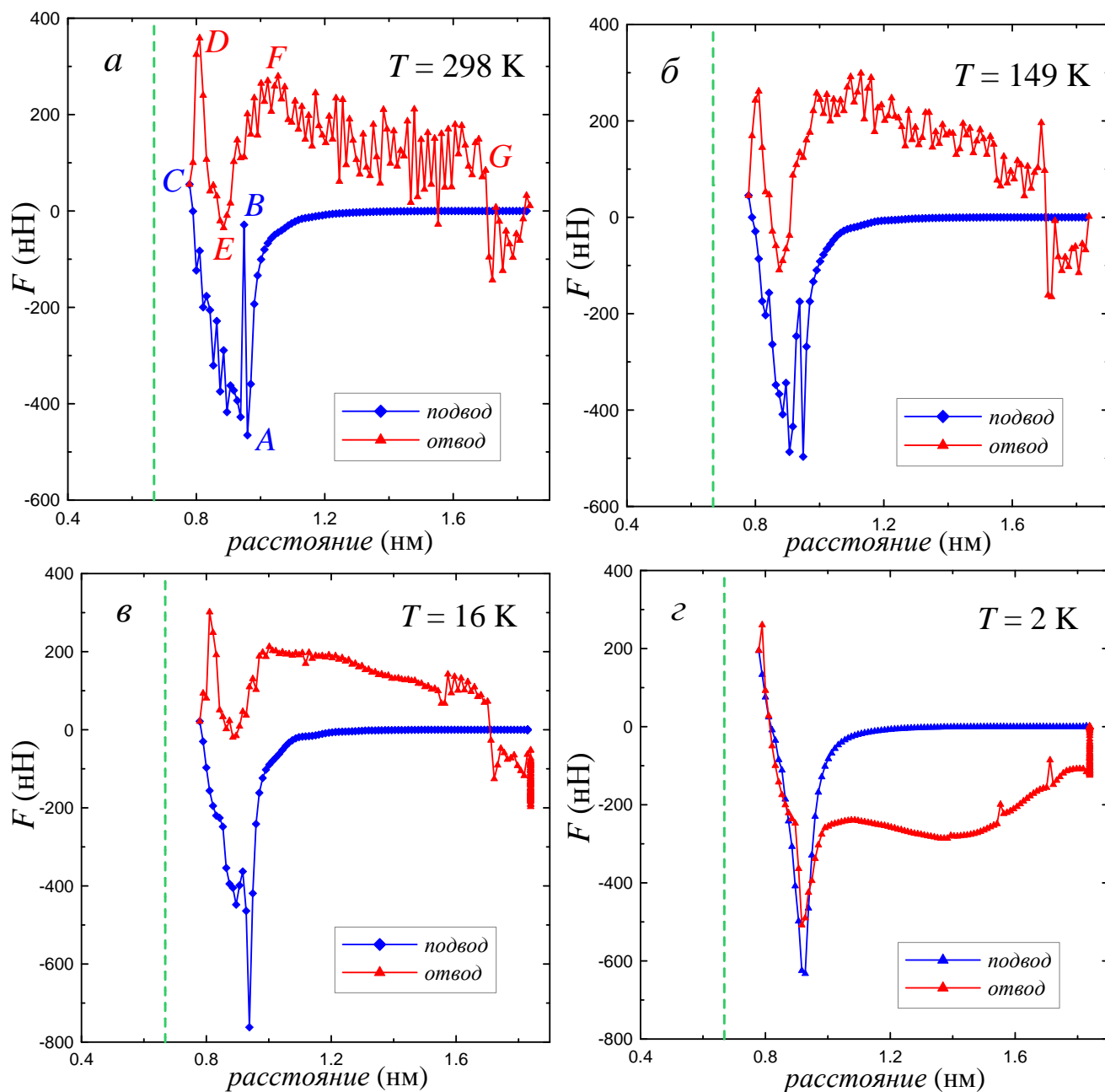


Рис. 3.13. Нормальная сила, действующая на нановыступ при его приближении к графитовой поверхности и отводе от нее. Значения оси абсцисс соответствуют вертикальному расстоянию между жестким слоем графена и нижним атомным слоем вольфрама. Штриховая линия представляет среднее равновесное положение верхнего слоя атомов углерода, которое предполагается равным 0.668 нм от нижнего углеродного слоя

зависимостях энергии связи  $E_{11}$  двух верхних графеновых слоев (рис. 3.16) локальными максимумами  $E_{11}$ , наблюдаемыми между 4 и 5 пс.

ПК приводит к столкновению атомов углерода с абсолютно жестким нановыступом, что обуславливает острый пик на кривой сила—расстояние (точка  $B$  на рис. 3.13а и рис. 3.14а). Дальнейшее продвижение зонда к образцу имеет результатом увеличение отталкивания, указывающего на область отталкивающей стенки и индентацию образца [4]. Отталкивание также продолжает увеличиваться на протяжении начального этапа отвода зонда (участок  $CD$  кривых), который начинается после 5 пс. Умеренное спадание отталкивания до точки  $E$  сменяется участком  $EF$ , на котором сила снова становится отталкивающей и сохраняет положительный знак, до достижения точки  $G$ . Это показывает тенденцию атомов углерода толкать зонд вверх. Отметим, что часть кривой сила—расстояние, соответствующая временам, меньшим около 8.9 пс, не указывает однозначно на раскалывание образца, как будет обсуждено ниже. Внезапное изменение отталкивания на притяжение после точки  $G$  на рис. 3.13а и рис. 3.14а в момент времени около 8.5 пс свидетельствует о конечном этапе расслоения, на котором должны быть преодолены силы между пластинами графена на их краях. Конечная конфигурация имеет полностью удаленный верхний слой (рис. 3.15г), соответствующий нулевой энергии связи слоев на рис. 3.16.

Поведение системы не изменяется качественно в диапазоне температур от 298 К до 16 К, как показывают видеоанимации, и как можно увидеть из рис. 3.13а-в и рис. 3.16. Понижение температуры приводит к спаданию тепловых флуктуаций, проявляющемуся в уменьшении разброса данных на кривых сила—расстояние, и снижает интенсивность столкновений атомов углерода с зондом после ПК. Это обуславливает уменьшение пика, наблюдаемого в точке  $B$  на рис. 3.13а и рис. 3.14а. В указанном температурном интервале энергия  $E_{11}$  увеличивается при отводе зонда, достигая нулевого значения (рис. 3.16), свидетельствуя о полном отслоении верхнего слоя.

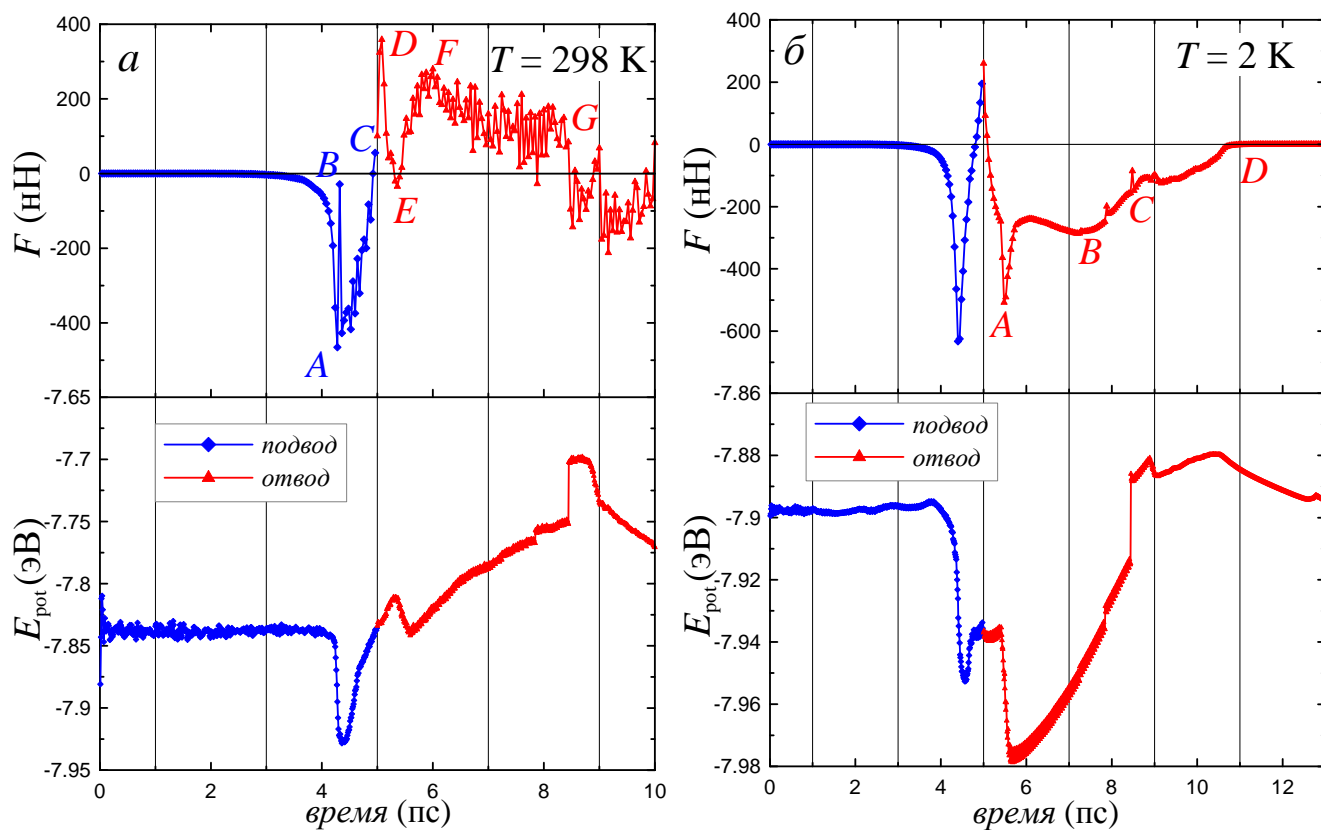


Рис. 3.14. Временные зависимости нормальной силы, действующей на зонд, и потенциальной энергии системы (на атом) для максимальной (*a*) и минимальной (*б*) температур, использованных в расчетах

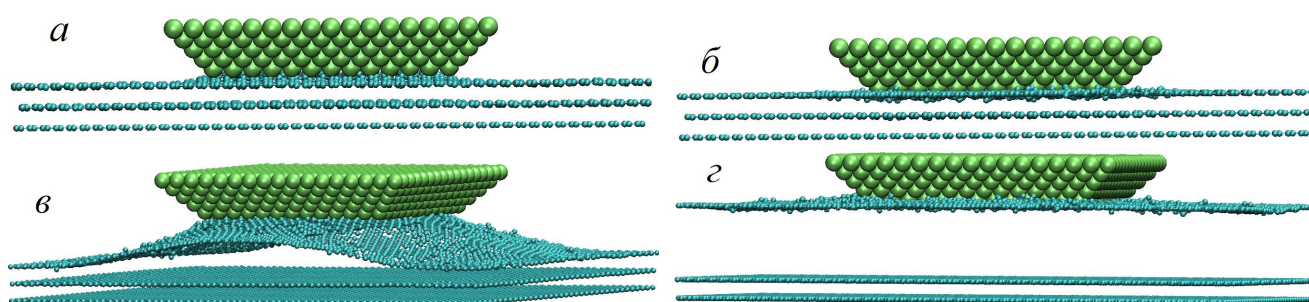


Рис. 3.15. Мгновенные атомные конфигурации при  $T = 298$  К, соответствующие следующим точкам на рис. 3.13а и рис. 3.14а: (*a*) точка A, (*б*) D, (*в*) G, (*г*) расслоение верхнего слоя в конце моделирования

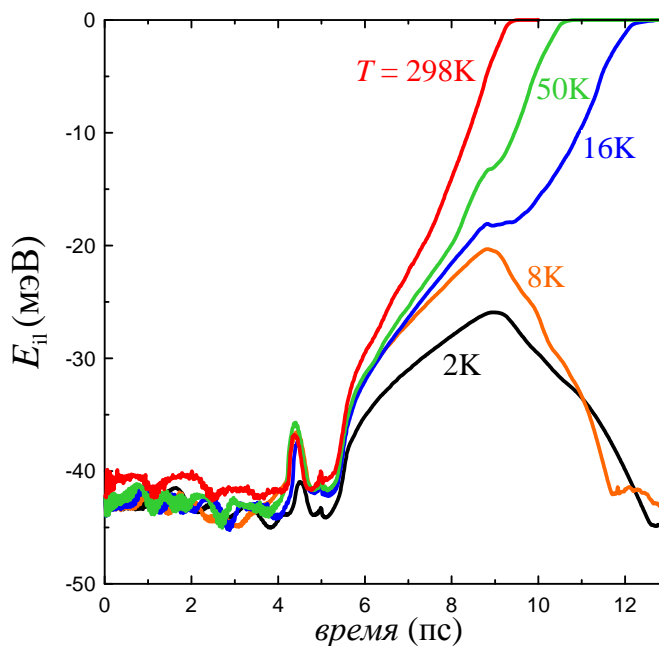


Рис. 3.16. Временные зависимости энергии связи верхних двух графеновых слоев при различных температурах

Начиная с  $T = 8$  К до  $T = 2$  К раскалывание проявляет качественные изменения. Рассмотрим случай  $T = 2$  К более детально. Очень малые тепловые флуктуации обуславливают почти полное сглаживание зависимостей силы от расстояния и времени на рис. 3.13г и рис. 3.14б (на рис. 3.17 показаны несколько мгновенных атомных конфигураций для этого случая). Когда зонд опускается по направлению к поверхности, поведение является схожим с рассмотренным для более высоких температур, с ПК, выраженным в резком минимуме, и следующей за этим областью отталкивающей стенки. Отметим отсутствие пика, приписываемого столкновениям атомов углерода с зондом. Часть кривых, соответствующая движению зонда от поверхности, полностью отличается от рассмотренных выше. На протяжении отвода сила, действующая на зонд, является в основном притягивающей, указывая на тенденцию атомов углерода тянуть зонд вниз в направлении, противоположном движению зонда. По достижении острого минимума (точка  $A$  на рис. 3.14б), соответствующего началу подъема атомов углерода зондом, сила остается практически постоянной (до точки  $B$  на рис. 3.14б), после чего ее величина начинает спадать, достигая нулевого значения в момент времени 11.8 пс.



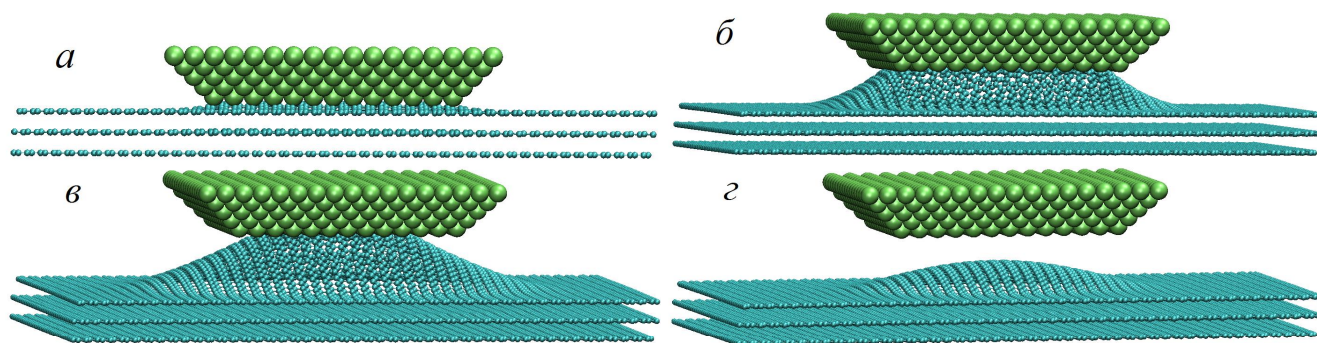


Рис. 3.17. Мгновенные снимки системы при  $T = 2$  К, соответствующие следующим точкам на рис. 3.14б: (а) точка А — 5.48 пс, (б) В — 7.5 пс, (в) С — 8.97 пс (максимум на рис. 3.16), (г) D — 11.5 пс, зонд “теряет” верхний слой графена

Временная зависимость  $E_{il}$  на рис. 3.16 проявляет максимум в момент 8.97 пс, после чего она приобретает начальное значение, в отличие от более высоких температур, где абсолютное значение  $E_{il}$  уменьшалось до нуля. Эти факты и видео анимации, полученные при моделировании (см. также рис. 3.17г), ясно указывают на то, что зонд “теряет” атомы углерода, которые возвращаются в равновесные положения верхнего слоя, и расслоение не происходит.

**Расслоение с использованием ЛДП.** Основные результаты, полученные, когда связывание графитовых слоев описывается ЛД потенциалом, представлены на рис. 3.18 — 3.21. При температурах не ниже 16 К кривые сила—расстояние (см. рис. 3.18а для  $T = 298$  К) и временные зависимости силы и потенциальной энергии качественно сходны с полученными с использованием RDP (с меньшей амплитудой разброса данных). Исходя из видео анимаций и рис. 3.19, в упомянутом диапазоне температур имеет место расслоение образца.

При температурах от 8 К до 2 К, поведение  $F$  и  $E_{pot}$  на протяжении временного промежутка до 8.9 пс также качественно сходно с рассмотренным для RDP. Для более поздних времен зависимости силы качественно отличаются от RDP, что проявляется в ненулевом значении  $F$ , которое медленно изменяется во времени (см рис. 3.20 при  $T = 2$  К). Энергия связи слоев в конечном итоге приближается к нулевому значению во всем интервале температур (рис. 3.19), указывая на то, что верхний графеновый слой также откалывается при низких тем-

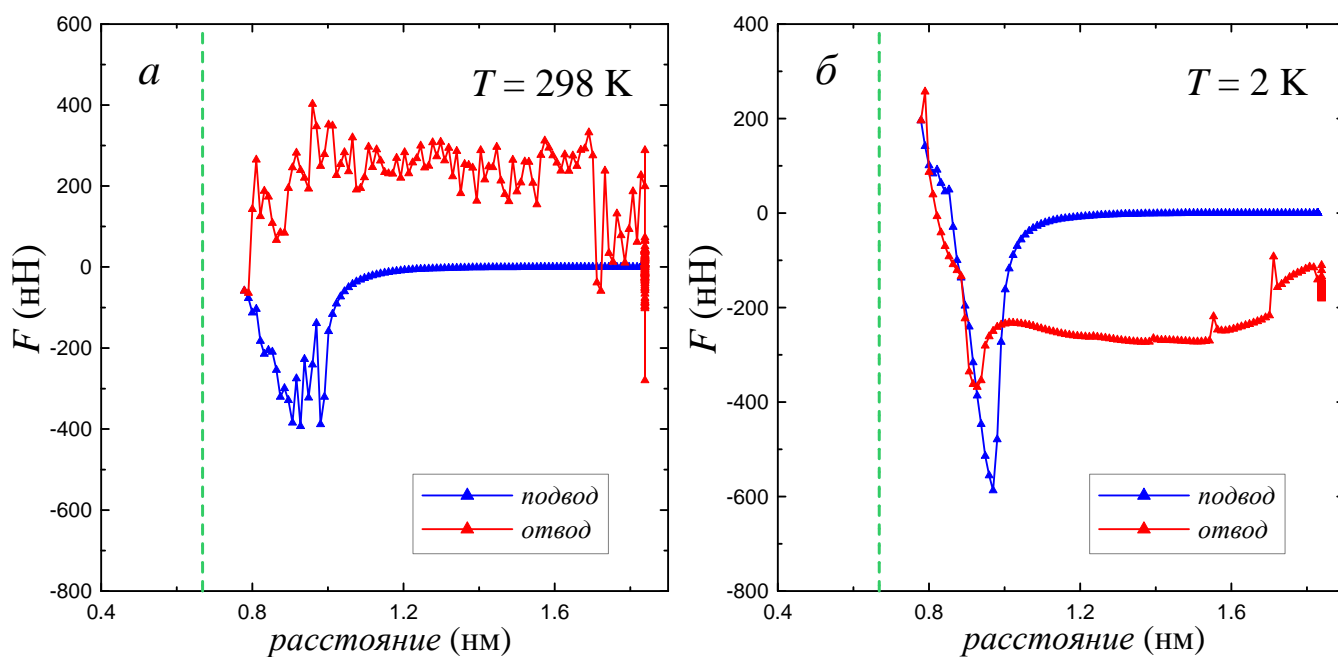


Рис. 3.18. Кривые сила—расстояние, полученные с ЛДП для максимальной (а) и минимальной (б) температур, использованных в вычислениях

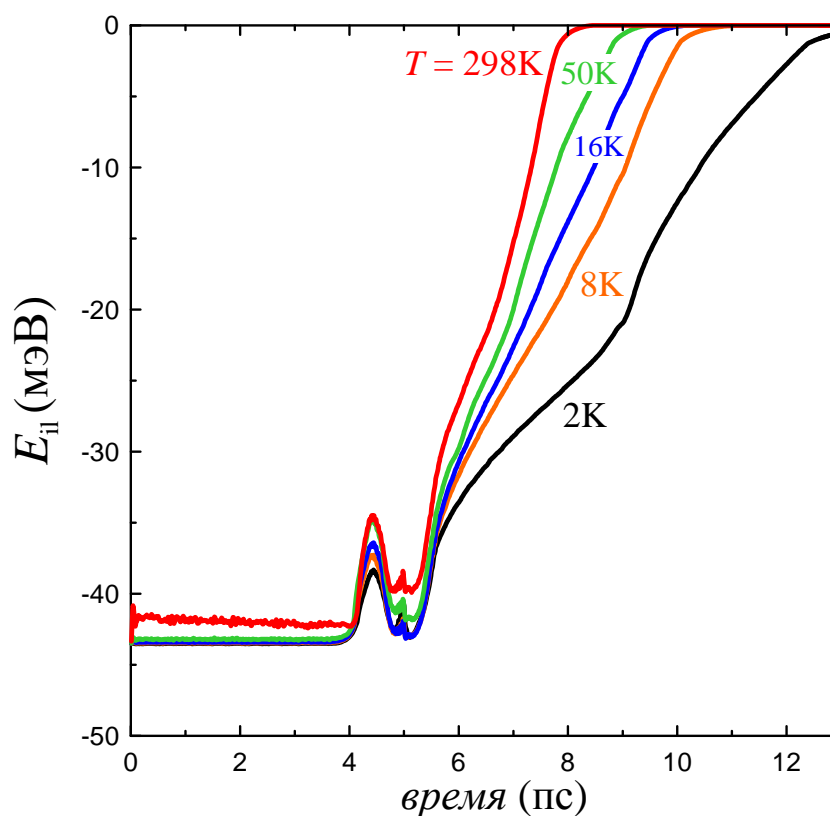


Рис. 3.19. Временные зависимости энергии связи двух верхних слоев графена для расчетов, использующих ЛДП при различных температурах

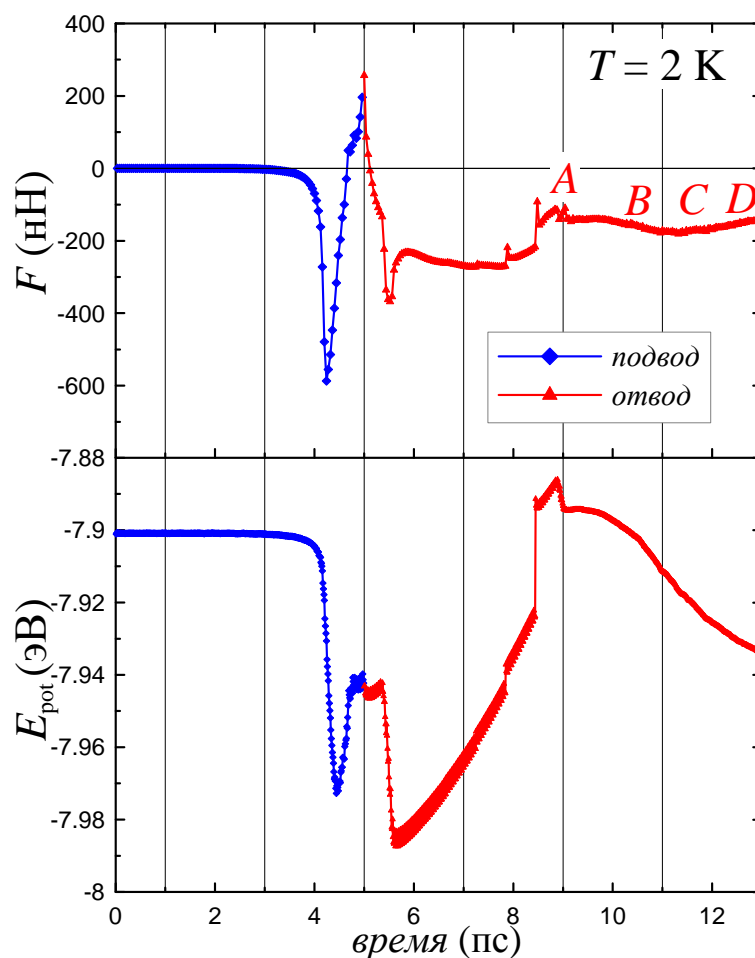


Рис. 3.20. Временные зависимости нормальной силы, действующей на зонд, и потенциальной энергии системы (на атом), когда для связывания слоев используется ЛДП при  $T = 2 \text{ K}$

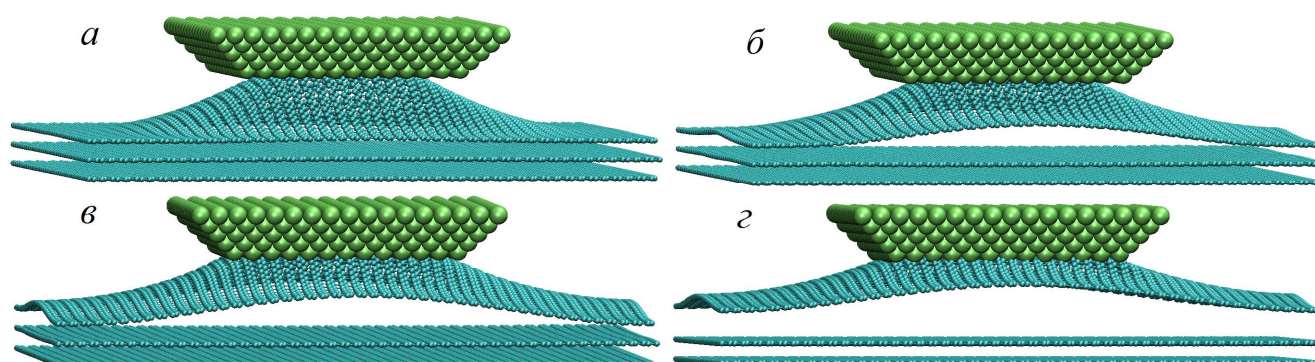


Рис. 3.21. Мгновенные снимки системы, полученные для ЛДП при  $T = 2 \text{ K}$ , соответствующие следующим точкам на рис. 3.20: (а) точка  $A - 8.97 \text{ пс}$ , (б)  $B - 10.5 \text{ пс}$ , (в)  $C - 11.5 \text{ пс}$ , (г)  $D - 13 \text{ пс}$ , зонд почти полностью изолирует верхний слой графена

пературах (что можно увидеть из рис. 3.21 для  $T = 2$  К), и зонд не “теряет” слоя графена.

**Качественный анализ.** Для выявления причин качественного отличия поведения системы, проанализируем потенциальную энергию  $E_{\text{pot}}$  системы и зависимости силы–расстояние. Поскольку энергия связи  $E_{\text{il}}$  в графите меньше, чем  $E_{\text{pot}}$  более, чем на два порядка величины, ее вклад в полную потенциальную энергию пренебрежимо мал. Изменения в  $E_{\text{pot}}$  главным образом определяются структурными преобразованиями в слоях, взаимодействием зонд–образец и механическими напряжениями, возникающими в верхнем слое. Временные зависимости  $E_{\text{pot}}$  при различных температурах для RDP представлены на рис. 3.22 (для LJP они качественно похожи).

Как отмечалось в п. 3.2.2.1, резкий спад  $E_{\text{pot}}$  после 4 пс обусловлен явлением ПК (см. например, точку *A* на рис. 3.13*a*, рис. 3.14*a*, рис. 3.23). За ним следует быстрое увеличение, указывающее на сжатие образца, а затем уменьшение  $E_{\text{pot}}$ , наблюдаемое до достижения локального минимума в момент времени около 5.6 пс и соответствующее началу отвода нановыступа после 5 пс. Устойчивое увеличение  $E_{\text{pot}}$  с 5.6 пс приблизительно до 8.5 пс отражает деформацию верхнего слоя графена при отводе зонда.

Отметим, что для температур выше 25 К (не показаны на рис. 3.22) значение  $E_{\text{pot}}$  в момент непосредственно сразу перед острым увеличением потенциальной энергии при 8.5 пс превышает свое начальное значение перед ПК. Это обусловлено неустойчивостью вследствие использования старого члена кратности связи в REBO, упомянутого в подразделе 3.1. В верхнем слое имеют место перегруппировки атомов в конфигурации, отличающиеся от гексагональной, приводя к формированию точечных дефектов или даже больших областей с неупорядоченной структурой. Этот процесс является более интенсивным при высоких  $T$ , и может влиять на расслоение. Однако для температур, ниже 25 К, гексагональная структура верхнего слоя сохраняется, что отражено в значениях  $E_{\text{pot}}$ .

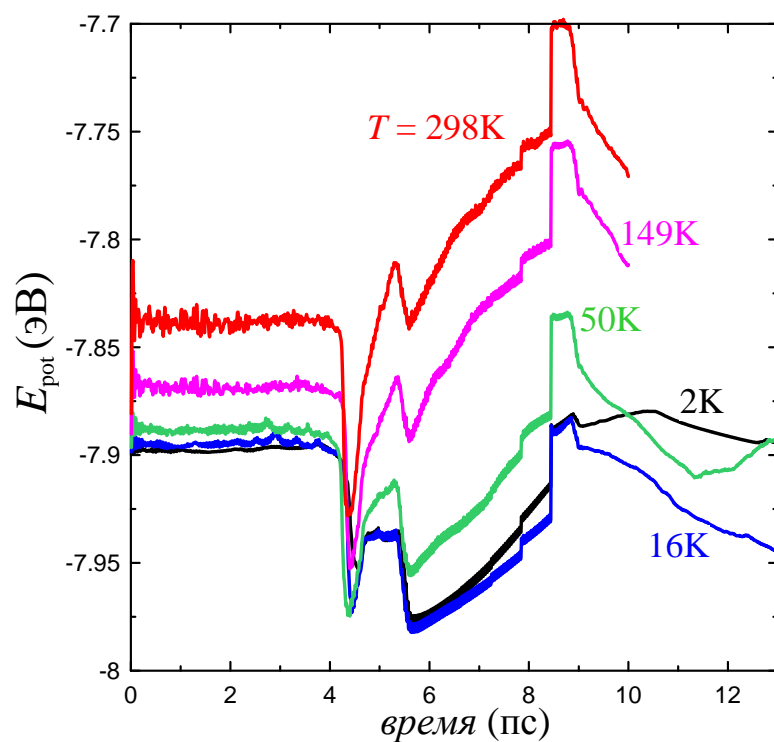


Рис. 3.22. Временные зависимости потенциальной энергии системы для различных температур, полученные с использованием RDP

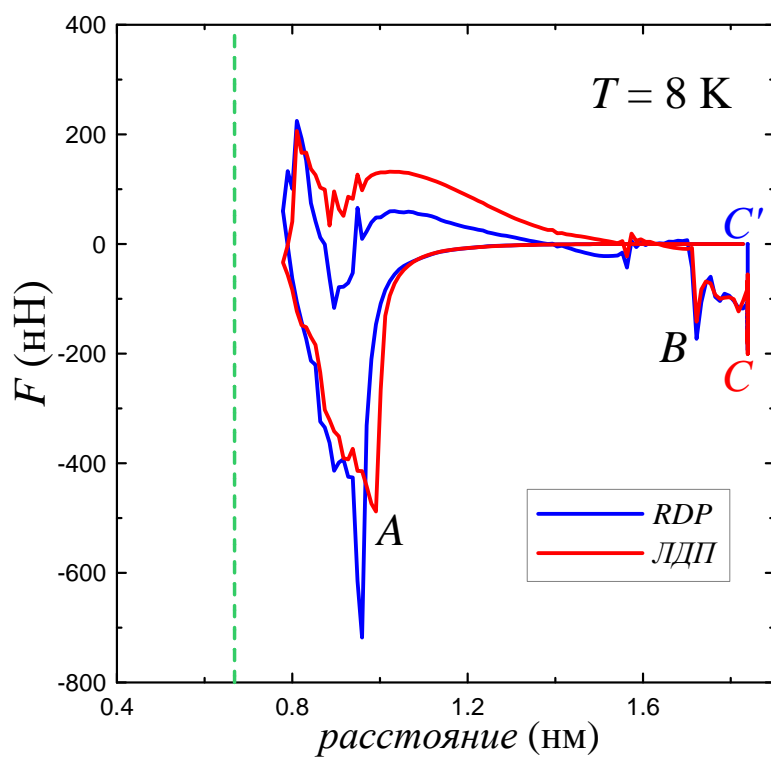


Рис. 3.23. Кривые сила—расстояние, полученные с использованием ЛДП и RDP при  $T = 8$  К

После 8.5 пс имеет место резкий скачек  $E_{\text{pot}}$ , соответствующий моменту, когда важную роль начинает играть связывание на краях слоя. Его начало не зависит от  $T$ , указывая, что этот скачек определяется геометрией модели и взаимодействием зонд—образец, а не потенциальными функциями, описывающими взаимодействия между атомами углерода. Согласно видео анимациям, в этот момент зонд внезапно “теряет” некоторую часть атомов углерода, что имеет результатом острое возрастание  $E_{\text{pot}}$ , и соответствующие зависимости силы проявляют уменьшение величины  $F$  (см., например, точку  $G$  на рис. 3.14а, скачек на рис. 3.14б перед точкой  $C$ , и точку  $B$  на рис. 3.23). Это ключевой момент для расслоения, и важно, что в нашей модели он имеет место непосредственно перед тем, как останавливается отвод в момент 8.96 пс. Если бы зонд отводился далее, он “потерял” бы атомы также и для ЛДП при более низких температурах.

Проведенное рассмотрение указывает на то, что кривые сила—расстояние не отражают однозначно возможность расслоения для времен, меньших чем 8.96 пс, поскольку в этот период они характеризуют состояние атомов углерода под зондом, а не всего слоя. Это объясняет качественно сходное поведение кривых силы для двух потенциалов (см. также рис. 3.23). В моменты времени после 8.96 пс раскалывание соответствует нулевой силе (когда нет атомов, взаимодействующих с зондом, точка  $C'$  на рис. 3.23), что наблюдается для RDP. Сравнение зависимостей  $E_{\text{pot}}$  для  $T = 16$  К и  $T = 2$  К на рис. 3.22 и соответствующих кривых для  $F$  на рис. 3.13в и рис. 3.13г, соответственно, на первый взгляд может показаться несовместимым, поскольку кривые силы сильно различаются в отличие от  $E_{\text{pot}}$ . Однако согласно обсуждению, приведенному выше, несоответствие может быть приписано различному поведению атомов углерода под зондом на протяжении отвода. При  $T = 16$  К они стремятся двигаться вверх после каждого шага отвода, таким образом толкая зонд в этом направлении, но для  $T = 2$  К вследствие меньшей подвижности, они тянут выступ в противоположном направлении. Уменьшение  $E_{\text{pot}}$  с понижением температуры может быть объяснено с использованием метода, примененного ниже в п. 3.2.2.4 для энергии связи слоев.

Временные зависимости энергии связи  $E_{i1}$  верхних двух слоев графена (рис. 3.16, рис. 3.19 и рис. 3.24) предоставляют способ для однозначного рассмотрения межслойных процессов. Согласно рис. 3.16 и рис. 3.19,  $E_{i1}$  уменьшается с понижением  $T$ . Усреднение  $E_{i1}$  и расстояния  $d$  между слоями на протяжении временного интервала от 1 пс до 2 пс (когда зонд еще не взаимодействует с образцом) показывает, что для ЛДП упомянутая тенденция наблюдается во всем температурном диапазоне, подсказывая, что с ростом  $T$  происходит тепловое расширение образца. Для RDP это поведение также имеет место при  $T$  выше 16 К. Однако  $E_{i1}$  и  $d$  не уменьшаются для RDP, когда  $T$  понижается от 8 К до 2 К, что может быть отнесено на счет относительно малого интервала времени усреднения, не достаточного для получения истинных средних значений, поскольку для RDP наблюдаются значительные флуктуации  $E_{i1}$ . С другой стороны, эти результаты могут указывать на то, что хотя при высоких температурах тепловое расширение значительно способствует раскалыванию, при низких  $T$  его значимость уменьшается, и другой вклад играет ключевую роль.

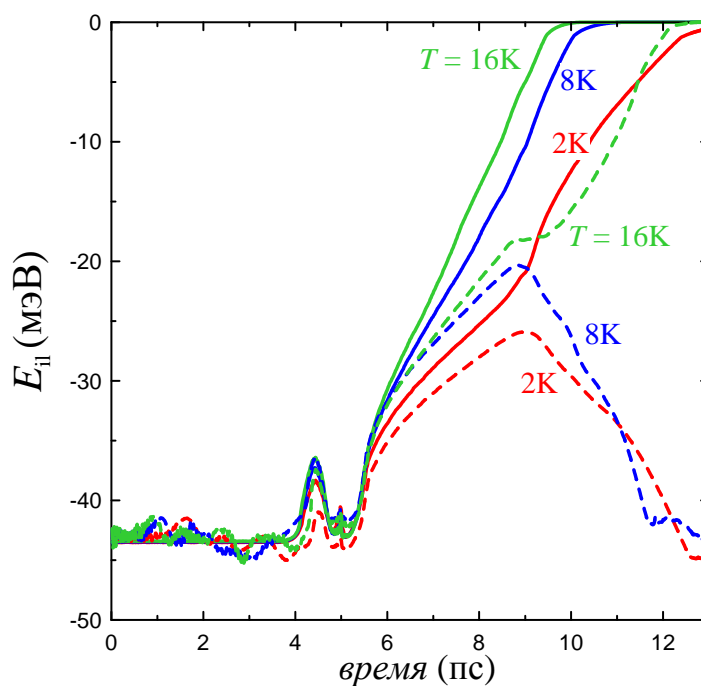


Рис. 3.24. Временные зависимости энергии связи верхних двух слоев графена, полученные с использованием RDP (штриховые линии) и ЛДП (сплошные линии) при низких температурах

Части кривых  $E_{ii}$ , соответствующие отводу, при высоких температурах являются монотонными и качественно сходными. Они могут подсказывать, что дефекты в верхнем слое и тепловое расширение способствуют процессу раскалывания. Для ЛДП с уменьшением  $T$  угол наклона кривых уменьшается, указывая на замедление расслоения, но форма зависимостей сохраняется вплоть до 2 К (см. также рис. 3.24). В отличие от этого для RDP понижение  $T$  приводит к качественным изменениям. При температуре около 50 К в момент времени около 8.5 пс на кривой появляется изгиб, соответствующий моменту острого скачка  $E_{pot}$  (см. обсуждение выше). Дальнейшее понижение  $T$  преобразует изгиб кривой в плато, и в конечном итоге — в максимум. Эти результаты указывают на то, что для RDP существует потенциальный барьер, который необходимо преодолеть в момент времени после приблизительно 8.5 пс для раскалывания образца. Барьер не выражен при высоких температурах, но проявляется с понижением  $T$ . В нашей модели, начиная с 8 К, величины взаимодействия зонд—образец и напряжений в верхнем слое не являются достаточными, чтобы преодолеть барьер, и, таким образом, расслоение не происходит.

**Феноменология.** Проведем аналитические оценки, которые могут помочь понять появление энергетического барьера для RDP и объяснить наблюдаемые различия для двух потенциалов. Отметим однако, что мы не претендуем получить точные количественные результаты, и главной целью является выявление основных тенденций.

Проанализируем поведение RDP при различных температурах. Основной особенностью этого потенциала является функция  $f$  (см. уравнение (3.5)) следующей формы [137]:

$$f(\rho) = \left[ C_0 + C_2 \left( \frac{\rho}{\delta} \right)^2 + C_4 \left( \frac{\rho}{\delta} \right)^4 \right] \exp \left[ - \left( \frac{\rho}{\delta} \right)^2 \right]. \quad (3.17)$$

Величина  $f$  отражает направленность перекрытия  $\pi$  орбиталей и дает доминирующий вклад в отталкивающую часть RDP. Она быстро спадает с поперечным расстоянием  $\rho$  (рис. 3.25), которое определяется, используя локальные нормали



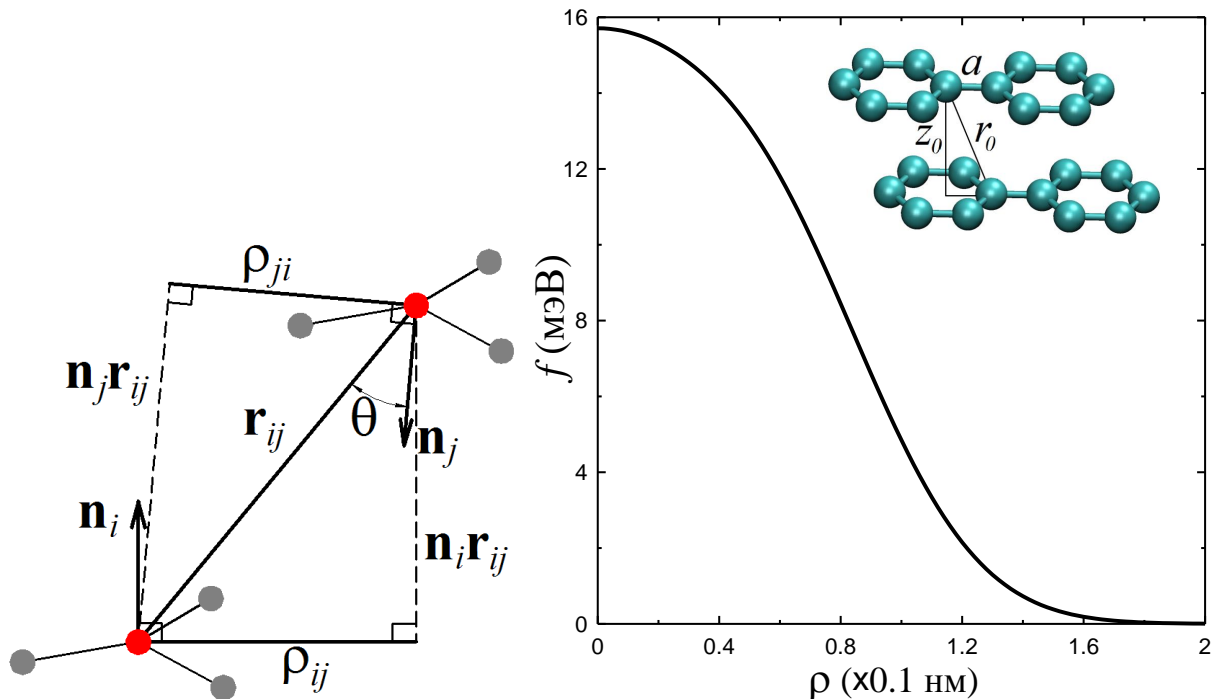


Рис. 3.25. Слева: геометрическая иллюстрация величин, входящих в уравнения (3.17), (3.18). Справа: быстро спадающая зависимость  $f(\rho)$ ,  $f \approx 0$  для  $\rho > \rho_{cr} \approx 0.2$  нм

$\mathbf{n}_k$  вблизи атома  $k$ :

$$\rho_{ij}^2 = r_{ij}^2 - (\mathbf{n}_i \mathbf{r}_{ij})^2, \rho_{ji}^2 = r_{ij}^2 - (\mathbf{n}_j \mathbf{r}_{ij})^2. \quad (3.18)$$

В  $\alpha$ -графите атомы в соседних слоях могут быть расположены один под другим, или атом в одном слое может быть расположен над центром шестиугольника в другом слое. Мы рассмотрим только последний случай, для первого тенденции должны быть качественно сходными. Достаточно изучить вклады в  $f$  только от ближайших соседей, поскольку поперечное расстояние  $\rho$  до второго и более дальних соседей превышает 0.2 нм, и, таким образом, их вклад в  $f$  пренебрежимо мал (см. рис. 3.25, справа).

Для статических слоев расстояние между двумя упомянутыми атомами из различных слоев равно  $r_0 = \sqrt{z_0^2 + a^2}$ , где  $a = 0.142$  нм – межатомное расстояние в слое графита (см. вставку справа на рис. 3.25). В динамических слоях для радиус-вектора, соединяющего такие два атома, можно записать:

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{r}_0 + \mathbf{u}(t), \quad (3.19)$$

где  $\mathbf{u}(t)$  — стохастическая величина, изменяющаяся во времени вследствие тепловых флуктуаций. Тепловое движение атомов также приводит к флуктуациям нормалей, используемых для определения ориентации  $\pi$  орбиталей. Следовательно, угол  $\theta$  между векторами  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{n}$  (рис. 3.25 слева) также флуктурует:

$$\theta(t) = \theta_0 + \tilde{\theta}(t), \quad (3.20)$$

здесь  $\theta_0 = \arcsin(a/r_0)$  соответствует статическим слоям, и  $\tilde{\theta}(t)$  изменяется случайным образом. Подстановка (3.19), (3.20) в (3.18), и последующее усреднение по достаточно длинному временному интервалу дает следующее выражение для среднего квадрата  $\rho$  (мы опускаем индексы для простоты):

$$\begin{aligned} \langle \rho^2 \rangle &= \langle r^2 \rangle - \langle r^2 \cos^2 \theta \rangle = \langle r_0^2 + u^2 + 2\mathbf{r}_0\mathbf{u} \rangle - \\ &- \left\langle (r_0^2 + u^2 + 2\mathbf{r}_0\mathbf{u}) \cos^2(\theta_0 + \tilde{\theta}) \right\rangle. \end{aligned} \quad (3.21)$$

Поскольку нормаль к атому определяется с использованием ближайших соседей в слое, а вектор  $\mathbf{u}$  имеет отношение к атомам в различных слоях, можно предположить, что эти величины флуктуруют независимо. Таким образом, усреднение выражений, содержащих  $\mathbf{u}$  и  $\tilde{\theta}$ , может быть проведено раздельно. Имея это в виду, применяя стандартные тригонометрические тождества и принимая во внимание малую величину  $\tilde{\theta}$  и что  $\langle \mathbf{r}_0\mathbf{u} \rangle = 0$ , можно получить

$$\begin{aligned} \langle \rho^2 \rangle &= r_0^2 + \langle u^2 \rangle - r_0^2 \left\langle \left( \cos^2 \theta_0 - \tilde{\theta} \sin 2\theta_0 + \tilde{\theta}^2 \sin^2 \theta_0 \right) \right\rangle - \\ &- \left\langle u^2 \left( \cos^2 \theta_0 - \tilde{\theta} \sin 2\theta_0 + \tilde{\theta}^2 \sin^2 \theta_0 \right) \right\rangle. \end{aligned} \quad (3.22)$$

Используя равенство  $\langle \tilde{\theta} \rangle = 0$  имеем:

$$\langle \rho^2 \rangle = \left( r_0^2 + \langle u^2 \rangle - r_0^2 \langle \tilde{\theta}^2 \rangle - \langle u^2 \rangle \langle \tilde{\theta}^2 \rangle \right) \sin^2 \theta_0. \quad (3.23)$$

Из термодинамического соотношения  $C \langle u^2 \rangle / 2 = 3k_B T / 2$  следует, что  $\langle u^2 \rangle = \alpha T$ , где  $\alpha = 3k_B / C$ ,  $k_B$  — постоянная Больцмана и  $C$  — эффективный коэффициент упругости. Подставляя значения атомной массы углерода  $M = 1.994 \cdot 10^{-26}$  кг и частоты  $\omega = 10^{14}$  рад/с в  $C = M\omega^2$ , получаем  $C = 199.4$  Н/м и  $\alpha =$

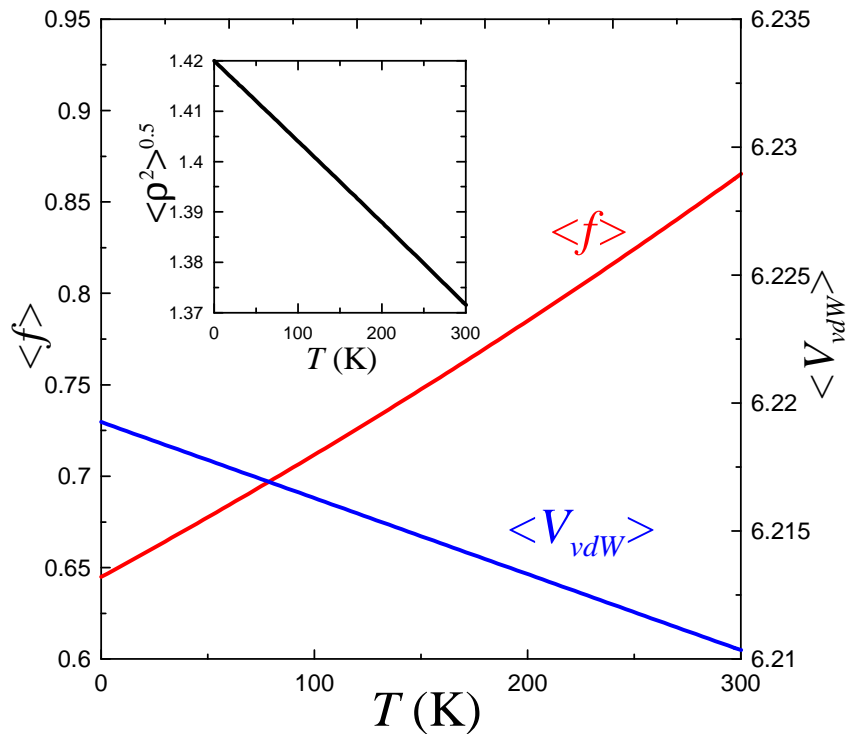


Рис. 3.26. Температурные зависимости  $\langle f \rangle$ ,  $\langle V_{vdW} \rangle$  и  $\langle \rho^2 \rangle$ . Энергии измерены в мэВ,  $\sqrt{\langle \rho^2 \rangle}$  измерено в 0.1 нм

$2.1 \cdot 10^{-7}$  нм<sup>2</sup>/К. Аналогично, предполагая, что  $\langle \tilde{\theta}^2 \rangle = \beta T$  и  $\sqrt{\langle \tilde{\theta}^2 \rangle} = 15^\circ$  при 300 К, имеем  $\beta = 2.25 \cdot 10^{-4}$  рад<sup>2</sup>/К. Уравнение (3.23) принимает вид

$$\langle \rho^2 \rangle = a^2 + (\alpha T - \beta r_0^2 T - \alpha \beta T^2) a^2 / r_0^2. \quad (3.24)$$

Вставка на рис. 3.26 показывает зависимость  $\sqrt{\langle \rho^2 \rangle}(T)$ . Как можно видеть, она спадает с  $T$ .

Следующий шаг – выразить аналитически  $\langle f \rangle$  через  $\langle \rho^2 \rangle$ , для чего можно разложить  $\exp \left[ -(\rho/\delta)^2 \right]$  в ряд по степеням  $\rho/\delta$  в окрестности нулевой точки и затем использовать выражения из уравнения (3.24). Однако поскольку  $\rho/\delta$  не является малым, это приводит к знакопеременному ряду с увеличивающимися по модулю членами, и, следовательно, нельзя прервать ряд на конечном числе членов. Непосредственное интегрирование для усреднения также не дает выразить аналитически  $\langle f \rangle$  через  $\langle \rho^2 \rangle$ , и должны быть привлечены численные методики. Чтобы избежать этого, просто заменим  $\langle \rho^2 \rangle$  в уравнении (3.17), чтобы получить очень грубую оценку зависимости  $\langle f \rangle(T)$ . Результат показан на рис. 3.26.

Чтобы получить точные значения энергии ВДВ взаимодействия, должны быть учтены соседи, следующие за ближайшими. Это является причиной для относительно большого расстояния отсечки, использованного в вычислениях, которое покрывает около 6 – 7 соседей. Тем не менее, основной вклад дает ближайший сосед, и для оценочных целей достаточно рассмотреть только его. Можно показать, что с точностью до моментов, высших второго, справедливо выражение  $\langle r^6 \rangle \approx \langle r^2 \rangle^3$ . Используя уравнение (3.19), получаем для температурной зависимости величины ВДВ взаимодействия из выражения (3.5):

$$\langle V_{vdW} \rangle = \frac{Az_0^6}{\langle (\mathbf{r}_0 + \mathbf{u})^6 \rangle} \approx \frac{Az_0^6}{\langle r_0^2 + u^2 \rangle^3} = \frac{Az_0^6}{\langle r_0^2 + \alpha T \rangle^3}. \quad (3.25)$$

Результаты подытожены на рис. 3.26. Как можно видеть,  $f$  увеличивается с температурой, что соответствует большему отталкиванию благодаря перекрытию межслойных волновых функций, и ВДВ притяжение уменьшается, указывая на тепловое расширение образца. Скорость возрастания  $df/dT$  примерно на порядок выше, чем скорость ВДВ спадания с  $T$ .

Проанализируем формирование потенциального барьера. Он определяется размерами поверхности контакта зонда  $a_x$  и  $a_y$ , размерами образца  $L_x$ ,  $L_y$ , конечной высотой поднятия зонда и скоростью его отвода  $v$ , жесткостью верхнего слоя и энергией взаимодействия зонд–образец  $\varepsilon_{WC}$ . Рассмотрим ситуацию, имеющую место при низких температурах, когда для заданного значения  $\varepsilon_{WC}$  скорость  $v$  такова, что верхний слой и не откалывается полностью, и не “теряется”. Нановыступ находится на высоте  $h$  (над равновесным положением верхнего слоя, см. рис. 3.27) в момент около 8.6 пс, соответствующий скачком величины  $E_{\text{pot}}$  непосредственно перед тем, как зонд останавливается. Можно выделить три области с различными вкладами в энергию связи верхних слоев графена (рис. 3.27).

1. Область I – зонд не влияет на атомы углерода. Здесь представлены оба вклада – отталкивающий от перекрытия  $\pi$  орбиталей  $V_{\pi}^I$  и притягивающий ВДВ  $V_{vdW}^I$  (эти величины обозначают средние значения энергии связи слоев).

2. Область II – существуют оба вклада  $V_{\pi}^{II}$  и  $V_{vdW}^{II}$ , но величина  $V_{\pi}^{II}$  уменьшается до 0 при приближении к области III.
3. Область III – представлено только ВДВ притяжение  $V_{vdW}^{III}$ .

Для фиксированных значений  $v$ ,  $\varepsilon_{WC}$ ,  $h$  и межслойного потенциала размеры этих зон определяются геометрией системы и жесткостью слоя. Обозначим через  $R_2$  расстояние от центра симметрии слоев до границы между областями I и II, и через  $R_3$  – до границы между областями II и III (границы предполагаются кольцами на поверхности слоя). Из рис. 3.27 можно заключить, что

$$R_2 = a_x/2 + htg\varphi, \quad (3.26)$$

здесь мы используем факт, что в нашей модели  $a_x = a_y$ . Величина  $R_3$  соответствует некоторому критическому расстоянию  $r_{cr}$  между слоями, где  $\rho = \rho_{cr} = 0.2$  нм и, следовательно,  $f \approx 0$ . Поскольку угол между нормалью к верхнему слою и  $\mathbf{r}_{cr}$  равен  $\pi/2 - \varphi$ , то  $\rho^2 = r_{cr}^2 - r_{cr}^2 \cos^2(\pi/2 - \varphi)$  и окончательно  $r_{cr} = \rho_{cr}/\cos\varphi \approx 0.47$  нм для  $\varphi = 65^\circ$  (это значение выбрано только для демонстрационной цели). Из уравнения (3.27) можно заметить, что

$$R_3 = R_2 - (r_{cr} - z_0)tg\varphi. \quad (3.27)$$

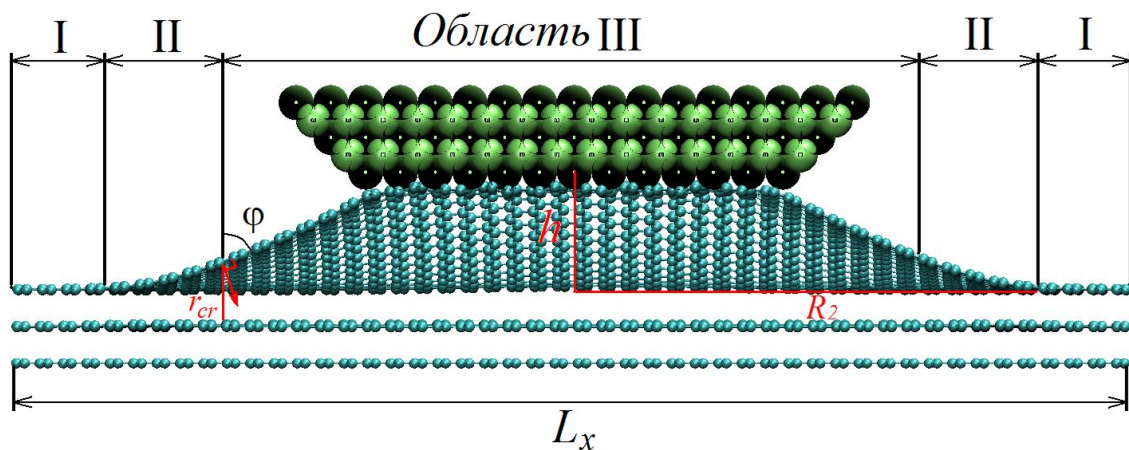


Рис. 3.27. Вид в разрезе системы при  $T = 8$  К в момент времени 8.6 пс, иллюстрирующий три области с различными вкладами в межслойное связывание

Определив размеры областей, можно вычислить энергию связи слоев в рассматриваемый момент времени. Обозначая количество атомов на единицу площади поверхности в слое через  $n$  и предполагая отсутствие дефектов (что справедливо при низких температурах в наших расчетах), количество атомов  $N_I$ ,  $N_{II}$ ,  $N_{III}$  в каждой из областей равно

$$N_I = n(L_x L_y - \pi R_2^2), N_{II} = n\pi \frac{R_2^2 - R_3^2}{\sin^2 \varphi},$$

$$N_{III} \approx n(a_x a_y + \pi \frac{R_3^2 - 0.25a_x^2}{\sin^2 \varphi}). \quad (3.28)$$

Для энергии связи верхних двух слоев получаем следующее выражение

$$E_{il} = N_I(V_\pi^I + V_{vdW}^I) + N_{II}(V_\pi^{II} + V_{vdW}^{II}) + N_{III}V_{vdW}^{III}. \quad (3.29)$$

Уравнение (3.29) представляет свернутую форму аппроксимации для потенциального барьера, который необходимо преодолеть, чтобы обеспечить раскалывание слоя. Проанализируем это выражение качественно. Как было показано выше, при самой низкой температуре отталкивающие вклады от перекрытия орбиталей  $V_\pi^I$ ,  $V_\pi^{II}$  имеют наименьшее возможное значение, и вклад ВДВ притяжения между слоями наибольший. Следовательно, в конкуренции трех типов взаимодействий: ВДВ притяжения зонд–образец, и перекрытия  $\pi$  орбиталей, стремящегося разделить слои, и ВДВ притяжения между слоями, выигрывает последнее, и раскалывание не происходит. Эта ситуация для выбранных параметров нашей модели сохраняется до 8 К, хотя барьер значительно уменьшается (рис. 3.16). Начиная с 16 К, вследствие быстрого роста  $f$  с  $T$  два взаимодействия, стремящиеся изолировать слой, начинают преобладать над ВДВ межслойным притяжением (которое уменьшилось вследствие теплового расширения), величина барьера достигает значения, которое может быть преодолено, и происходит расслоение. Приведенное выше обсуждение показывает, что именно анизотропный вклад от перекрытия орбиталей играет важную роль в поведении модели вследствие его быстрого возрастания с  $T$ . Парное взаимодействие дает меньший вклад вследствие слабой температурной зависимости.

Другая комбинация параметров модели может иметь результатом сценарий, отличный от наблюдаемого выше. Например, для намного больших размеров образца раскалывание может не произойти вследствие увеличения первой области. Жесткость слоев также играет важную роль, поскольку она определяет угол  $\varphi$  (когда остальные параметры фиксированы) и, следовательно, размеры выделенных областей. Более низкая жесткость приводит к меньшим значениям  $\varphi$  и увеличивает первую зону, таким образом, ухудшая условия для раскалывания. Использование зондов с уменьшенными  $a_x$  и  $a_y$  также приведет к уменьшенным третьей и второй зонам, и, следовательно, к вероятному отсутствию расслоения. Это указывает на то, что в расчетах, в которых используются другие внутрислоистые потенциалы, или экспериментах наблюдаемые процессы могут иметь место в температурном интервале, отличном от рассмотренного. Также может быть необходима подгонка других параметров, чтобы получить представленные результаты.

### 3.2.3. Влияние постоянной решетки зонда

Из описанных выше результатов следует, что размер зонда и энергия взаимодействия зонд—образец имеют значительное влияние на процесс расслоения графита. Для более глубокого понимания данных факторов, проведены дополнительные исследования, в которых рассматриваются два значения постоянной решетки  $a$  зонда, равные 0.3165 нм и 0.1583 нм, где первое значение соответствует кристаллической структуре вольфрама [129]. Целью является изучение влияния поверхностной энергии и размеров зонда на поведение системы.

Как и в п. 3.2.1 рассматриваются два режима движения нановыступа. Первый — индентация, имеющая место, когда зонд продолжает продвигаться после возникновения контакта, и образец сжимается нановыступом. Второй — контакт, наблюдаемый, когда зонд движется к поверхности только до соприкосновения поверхностей, после которого он отводится от образца. Процесс индентации

происходит следующим образом. После уравнивания системы на протяжении 1 пс, когда зонд находится вне области взаимодействия на расстоянии 1.16 нм и 1.08 нм над поверхностью для значений  $a$ , равных 0.3165 нм и 0.1583 нм, соответственно, выступ опускается по направлению к поверхности. Движение зонда происходит путем изменения  $z$ -координат атомов зонда пошагово приращениями в 0.01304 нм и 0.01182 нм для большего и меньшего значений  $a$ , соответственно. Отметим, что зонд с  $a = 0.3165$  нм не достигает равновесного положения верхнего графенового слоя, и наименьшее расстояние между ближайшими слоями граничащих материалов составляет около 0.108 нм. Напротив, меньший зонд опускается ниже равновесного значения вертикального положения верхнего слоя графита на величину 0.076 нм. После достижения минимального расстояния, зонд сразу же отводится от поверхности. Вся система уравнивается на протяжении 0.05 и 0.04 пс между смещениями нановыступа. Упомянутые величины соответствуют скоростям индентации в 260.8 м/с и 295.5 м/с. Когда рассматривается контакт, зонд не сразу отводится от поверхности, но после достижения минимальной высоты около 0.3 нм относительно равновесного положения верхнего слоя графена, зонд “зависает” на протяжении 0.2 пс, чтобы позволить образоваться контакту между поверхностями. Основной целью рассмотрения контакта является изучение образования графенового кусочка, и здесь используются более высокие скорости, равные 4814 м/с и 2880 м/с соответственно для большего и меньшего зондов. Длительность вычислений с низкой и высокой скоростями движения зонда составляет 10 пс и 2.5 пс, соответственно.

**Индентация.** На рис. 3.28а показаны зависимости нормальной силы  $F$ , действующей на нановыступ с  $a = 0.1583$  нм, от расстояния и от времени. Как и в описанных выше случаях, наблюдается ПК (точка  $A$  на рис. 3.28а).

На рис. 3.29а можно заметить следствие ПК — небольшой локальный максимум энергии связи слоев  $E_{\text{ш}}$  для  $\varepsilon = 1$  эВ между 3 и 4 пс. ПК приводит к столкновениям атомов углерода с абсолютно жестким нановыступом, которые вызывают острый пик на зависимостях силы от расстояния (точка  $B$  на



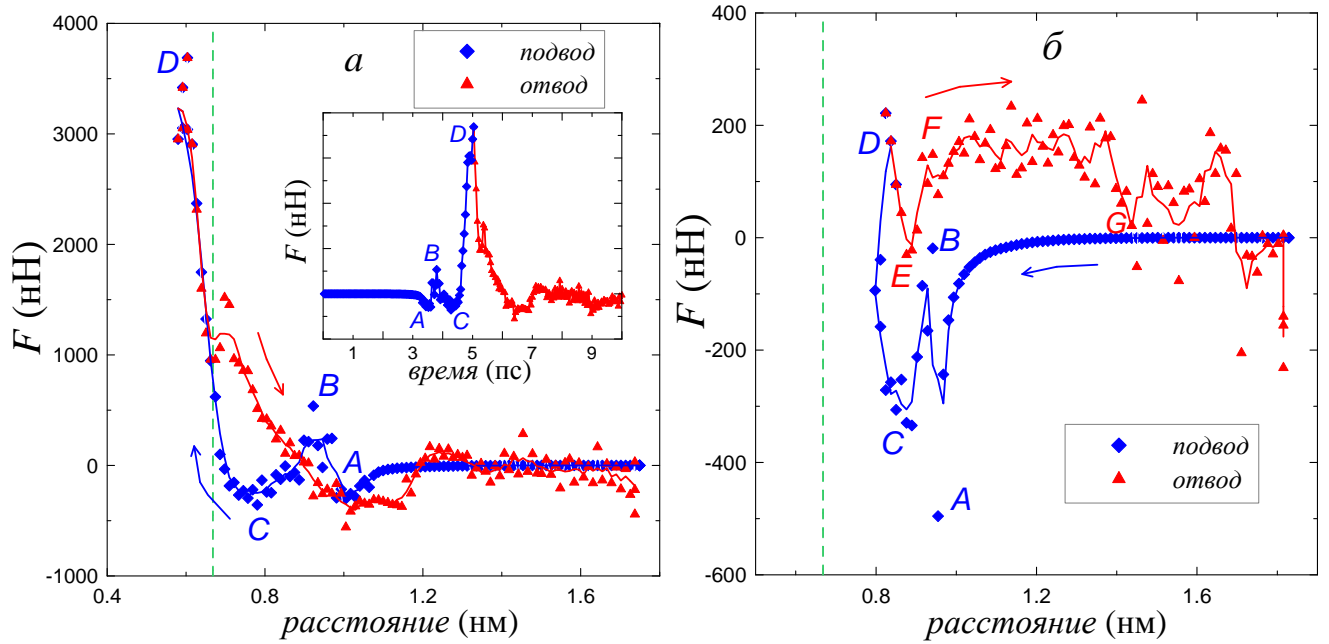


Рис. 3.28. Нормальная сила, действующая на нановыступ, для  $\varepsilon = 0.5$  эВ и  $a = 0.1583$  нм (а),  $a = 0.3165$  нм (б). Обозначения осей, сплошных и штриховой линий аналогичны рис 3.3. Стрелки указывают направление движения нановыступа. Вставка в (а): временная зависимость силы  $F$ , время изменяется от 0 до 10 пс, значения ординат такие же, как и на основном рисунке

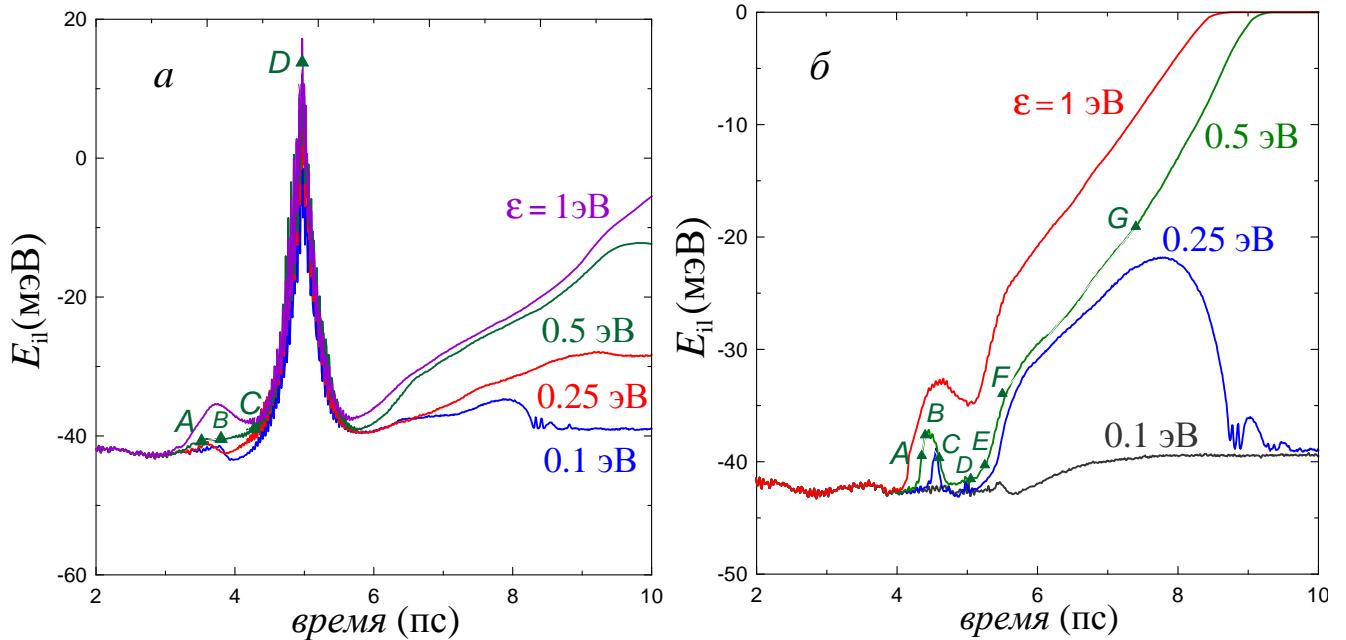


Рис. 3.29. Временные зависимости энергии связи двух верхних слоев графита (после периода уравнивания),  $a = 0.1583$  нм (а) и  $a = 0.3165$  нм (б)

рис. 3.28а). Дальнейшее продвижение зонда к образцу имеет результатом увеличение притяжения (участок  $BC$  кривых), а после достижения точки  $C$  наблюдается новое существенное увеличение отталкивания, указывающее на индентацию образца [4, 157]. Индентация приводит к дальнейшей деформации образца, характеризующейся течением атомов углерода, индуцированным адгезией, которые смачивают края зонда. Относительно глубокое проникновение нановыступа, используемое для  $a = 0.1583$  нм, приводит к острым пикам в момент времени около 5 пс на рис. 3.29а. Отвод зонда от образца имеет результатом усиленную адгезию между нановыступом и поверхностью графита. Об этом свидетельствует гистерезис на зависимостях силы на рис. 3.28а, а также увеличение межслойной энергии  $E_{il}$  на рис. 3.29а, указывающее на разделение слоев графена. Однако конечная высота, используемая в данных вычислениях, не достаточна для полного разделения верхнего слоя графена, что видно из рис. 3.30а, где представлена конечная атомная конфигурация системы.

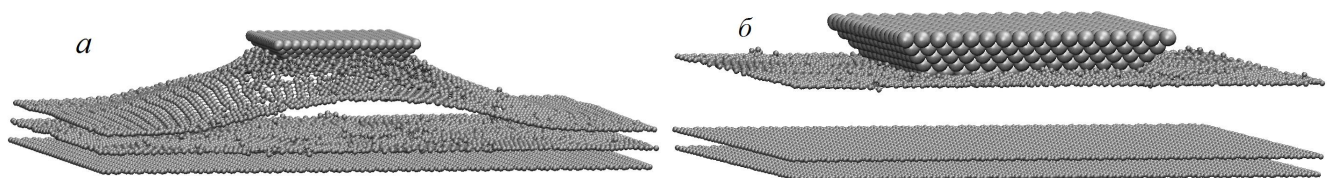


Рис. 3.30. Система в конце моделирования индентации с  $\varepsilon = 0.5$  эВ,  $a = 0.1583$  нм (а) и  $a = 0.3165$  нм (б)

Нагружающая часть кривой сила—расстояние, полученной при индентации образца с большим нановыступом (рис. 3.28б), качественно сходна с описанной выше для малого зонда. Она указывает на присутствие ПК (точка  $A$  на рис. 3.28б), соответствующего локальным максимумам  $E_{il}$ , наблюдаемым между 4 и 5 пс на рис. 3.29б. Также присутствует острый пик в точке  $B$  и область отталкивающей стенки (сегмент  $CD$ ). Однако часть кривой сила—расстояние, отвечающая отводу зонда на рис. 3.28б, качественно отличается от показанной на рис. 3.28а. Умеренное спадание отталкивания в начале отвода до точки  $E$  сменяется сегментом  $EF$ , на котором сила становится отталкивающей снова и сохра-

няет положительный знак до точки  $G$ . Это проявляет тенденцию атомов углерода толкать зонд вверх и, таким образом, двигаться в этом направлении, стимулируя отслоение верхнего слоя. Резкое изменение отталкивания на притяжение после точки  $G$  на рис. 3.28б указывает на последний этап расслоения, на котором должны быть преодолены силы между пластинками графена на их краях. Окончательная конфигурация имеет полностью удаленный верхний слой (рис. 3.30б), что соответствует нулевой энергии связи слоев на рис. 3.29б.

Сравнивая кривые сила—расстояние для меньшего и большего зондов, можно отметить, что разброс данных намного более выражен для последнего. Это можно приписать большей площади поверхности нановыступа с  $a = 0.3165$  нм и его меньшей поверхностной энергии, что обеспечивает условия для большего числа нерегулярных атомных столкновений с зондом благодаря тепловому движению атомов углерода.

О влиянии величины взаимодействия зонд—образец  $\varepsilon$  на поведение системы можно заключить из рис. 3.29. Для  $a = 0.1583$  нм временные зависимости  $E_{11}$  при отводе (который начинается после 5 пс) проявляют медленное возрастание для всех  $\varepsilon$  кроме 0.1 эВ (рис. 3.29а). Большие  $\varepsilon$  приводят к более высоким  $E_{11}$ , показывая более значительную тенденцию к расслоению с увеличением  $\varepsilon$ . Однако полное расслоение не наблюдалось для меньшего зонда вследствие относительно малой конечной высоты между нановыступом и образцом. Для  $\varepsilon = 0.1$  эВ на рис. 3.29а наблюдается локальный максимум в момент времени около 8 пс, после чего  $E_{11}$  приобретает практически постоянное значение. Это свидетельствует о том, что нановыступ “теряет” верхний слой графена, и атомы углерода возвращаются в равновесное вертикальное положение верхнего слоя. Для  $a = 0.3165$  нм отметим отсутствие острого пика в момент времени 5 пс при всех  $\varepsilon$  на рис. 3.29б благодаря неглубокой индентации. В этом случае при  $\varepsilon = 0.1$  эВ отсутствует значительная адгезия, когда  $\varepsilon = 0.25$  эВ зонд “теряет” атомы углерода, а значения  $\varepsilon$ , большие или равные 0.5 эВ приводят к полному разделению верхнего слоя графена.

**Контакт.** Чтобы исследовать возможность образования кусочка графена, прикрепленного к нановыступу, проведена вторая серия вычислений, в которой рассмотрен контакт. Здесь зонд движется с высокой скоростью и не сжимает подложку, но после образования контакта немедленно отводится от образца. Рассматриваются значения  $\varepsilon = 6$  эВ и случай  $a = 0.1583$  нм. Для большего зонда результаты идентичны представленным в п. 3.2.1.2. Для образования кусочка графена при  $a = 0.3165$  нм требуются скорости движения примерно в два раза превышающие соответствующие значения для меньшего зонда.

Когда зонд подводится к поверхности, наблюдается постепенное увеличение притяжения между поверхностями, за которым следует ПК (точка  $A$  на рис. 3.31а). Внезапный скачок силы представлен сегментом  $AB$ , как и в случае индентации. Зонд не движется на сегменте  $BC$ , чтобы достигнуть достаточного сцепления между поверхностями. Отвод начинается после точки  $C$  и вызывает острое возрастание притяжения с максимумом в точке  $D$ , после которой притяжение начинает спадать, и внезапно оно сменяется отталкиванием после точки  $E$ . Как показывают анимации, уменьшение притяжения обусловлено разрывом межатомных связей в верхнем слое графена. Разрушение большинства связей приводит к образованию кусочка графена, выраженного в значительном изменении силы после точки  $E$ . Атомная конфигурация системы в этот момент представлена на рис. 3.31б, где можно наблюдать кусочек графена, прикрепленный к зонду. Кусочек сильно деформирован и практически полностью потерял свою гексагональную структуру. Как и для большего значения постоянной решетки, результаты указывают на то, что рассмотренный сценарий образования кусочка графена практически невозможно наблюдать экспериментально.

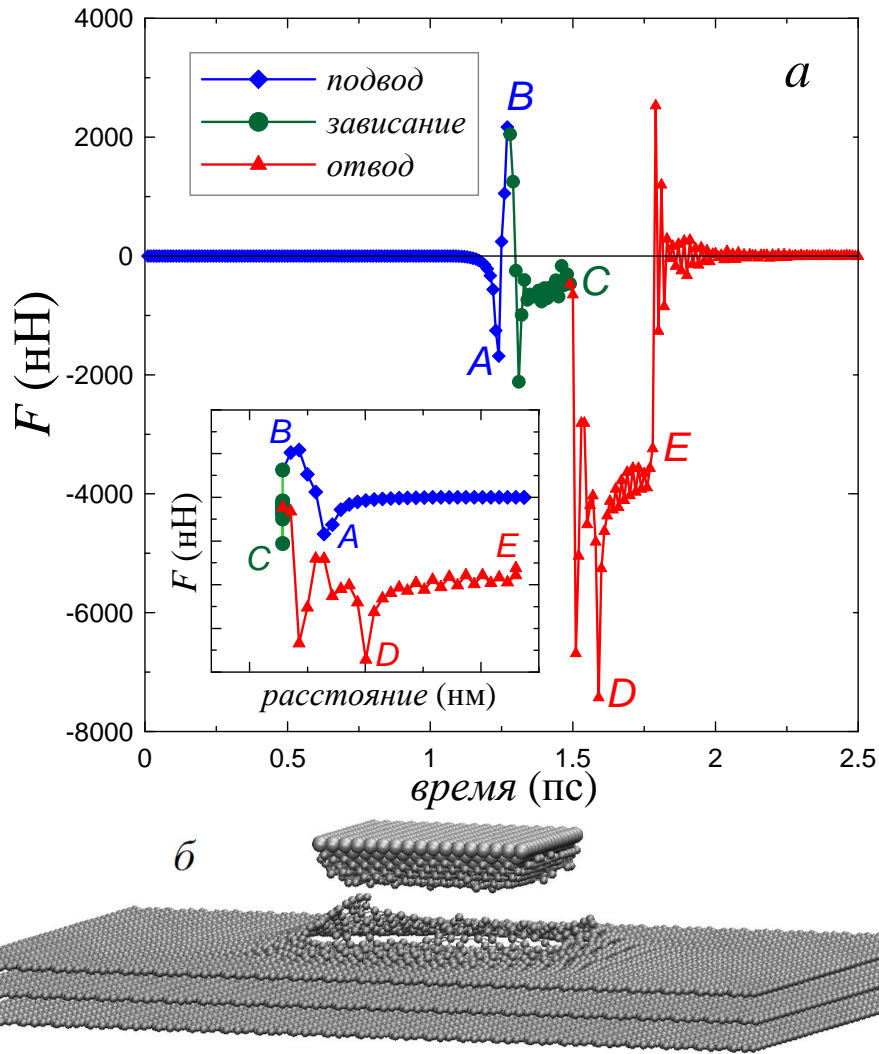


Рис. 3.31. (а) Временные зависимости нормальной силы  $F$ , действующей на нановыступ с  $a = 0.1583$  нм в моделировании, касающемся его контакта с поверхностью графита. Вставка: кривая сила–смещение для этого случая. Расстояние рассчитывается как на рис. 3.28, значения ординат такие же, как на основном рисунке, минимальное значение абсциссы совпадает с равновесным положением верхнего слоя графена, максимальное значение абсциссы равно 1.8 нм. (б) Мгновенный снимок системы, соответствующий точке  $E$  в (а)

### Выводы к разделу 3

1. Используя метод классической МД, изучено раскалывание графитовой поверхности в условиях различных энергий взаимодействия зонд—подложка и скоростей движения нановыступа. Раскрыты физические процессы, имеющие место в системе. Образование контакта между жестким зондом, приближающимся к упругому графитовому образцу, ассоциируется с неустойчивостью атомного масштаба, приводящей к явлению ПК. Разделение двух материалов имеет результатом смачивание зонда атомами углерода, индуцированное адгезией, для больших значений  $\epsilon$ . Оно отображено на кривых сила—расстояние, проявляющих четко выраженный гистерезис для приближения зонда к образцу и последующего отвода. Показано, что для рассмотренной геометрии системы расслоение образца происходит при значениях  $\epsilon$ , равных или превышающих 0.5 эВ на атом.

2. Обнаружено, что для образования кусочка графена, прикрепленного к зонду, путем вырывания атомов из верхнего слоя графена требуются значительные скорости движения нановыступа и энергии взаимодействия зонд—образец. Данный сценарий образования кусочка графена, происходящего относительно далеко от границ слоев, в экспериментах по суперсмазыванию невозможен.

3. Изучено влияние температуры на расслоение графитового образца для двух различных типов энергий связи слоев графена. Основным результатом является то, что включение анизотропного вклада, учитывающего перекрытие  $\pi$  орбиталей, в межслойный потенциал качественно изменяет кинетику раскалывания при низких температурах, хотя потенциалы дают почти одинаковую энергию связи слоев в равновесном состоянии. Это проявляется в отсутствии расслоения ниже 8 К, когда используется RDP, в то время как для ЛДП верхний слой графена изолируется во всем диапазоне рассмотренных температур. Проведены аналитические оценки, качественно объясняющие поведение, наблюдаемое в вычислениях, и определяющие вклады от различных геометрических параметров системы в наблюдаемые процессы.

4. Рассмотрены два значения постоянной решетки  $a$  зонда, равные 0.3165 нм и 0.1583 нм, в условиях нескольких значений величины взаимодействия зонд—образец и скорости движения зонда. Показано, что нановыступ “теряет” слой графена, когда  $\varepsilon = 0.1$  эВ и  $\varepsilon = 0.25$  эВ для меньшей и большей величины  $a$  соответственно. Образование кусочка графена, прикрепленного к зонду, требует значительных скоростей индентации, и они почти в два раза больше для постоянной решетки, равной 0.3165 нм.

## РАЗДЕЛ 4

### ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАФЕНА, ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩЕГО С НАНООБЪЕКТАМИ

Отсутствие вычислительных рассмотрений трения относительно больших металлических наночастиц на графитовой поверхности, указанное в подразделе 1.3, обеспечивает стимул для исследования, представленного в данном разделе. Здесь описаны МД расчеты трения серебряных и никелевых НЧ, содержащих до 30000 атомов, на слое графена. Такие размеры кластеров меньше, чем в трибологических экспериментах, описанных в подразделе 1.3. Однако они подходят для изучения трения (они не диффундируют при комнатной температуре) и понимание их поведения проясняет суть трибологических процессов [33, 34, 164, 165]. Использование графена вместо графита, состоящего из множества графеновых слоев, можно рассматривать как первое приближение к достижению экспериментальных условий. Глубокое изучение трения и износа графена, взаимодействующего с различными материалами, также может иметь ценность, поскольку, как было показано в предыдущем разделе, эти процессы часто связаны с получением графена [30–32, 166]. Кроме того результаты проливают свет на трибологические свойства графена, которые в последнее время привлекают значительное внимание [14, 15]. Основные цели исследования – определить влияние размера, структуры наночастицы и типа металла на силу трения и описать атомистические процессы, имеющие место при сдвиге nanoостровков, в контексте нашей модели.

Также в данном разделе представлены результаты моделирования облучения графена атомами углерода [100–103, 167]. Проведенные расчеты имеют целью выявление влияния энергии и плотности частиц в пучке, а также охлаждения графена на физические процессы, протекающие при облучении образца [29].



## 4.1. Трение серебряных и никелевых наночастиц, адсорбированных на графене [33, 34, 164, 165]

### 4.1.1. Постановка компьютерного эксперимента

Поддерживаются идеальные вакуумные условия, поэтому модель не способна выявить влияние загрязнений на трение наночастиц (НЧ). Рассматривается графеновый слой, лежащий в плоскости  $xu$  с зигзаговым краем, параллельным  $x$  направлению (см. рис. 4.1, все мгновенные снимки системы в данном разделе выполнены в программе VMD [146]). Чтобы удержать образец в пространстве, граничные атомы углерода вдоль периметра слоя графена поддерживаются фиксированными на протяжении всего моделирования. Рассматриваются серебряные и никелевые nanoостровки, содержащие от 5000 до 30000 атомов. Для каждого размера НЧ используются уникальные  $x \times y$  размеры графеновой пластинки, изменяющиеся от 19.68 нм  $\times$  17.04 нм до 36.40 нм  $\times$  31.52 нм, соответственно. Полное количество атомов в расчетах варьируется от 17800 до 73808.

Силы между атомами металла выводятся из формы потенциала, основанного на методе погруженного атома (embedded atom method (EAM)) [168, 169], который хорошо подогнан к базовым свойствам материала. Он разработан для моделирования сплавов и полностью выражен через аналитические функции в отличие от первых версий EAM, где для функции внедрения (embedding function) использовались кубические сплайны [22, 170]. В EAM потенциальная энергия  $V_{\text{eam}}$  кристалла имеет вид:

$$V_{\text{eam}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F_i(\rho_i), \quad (4.1)$$

где  $\phi_{ij}$  представляет парную энергию между атомами  $i$  и  $j$ , разделенными расстоянием  $r_{ij}$ , и  $F_i$  соответствует энергии погружения, необходимой, чтобы погрузить атом  $i$  в локальную точку с электронной плотностью  $\rho_i$ .

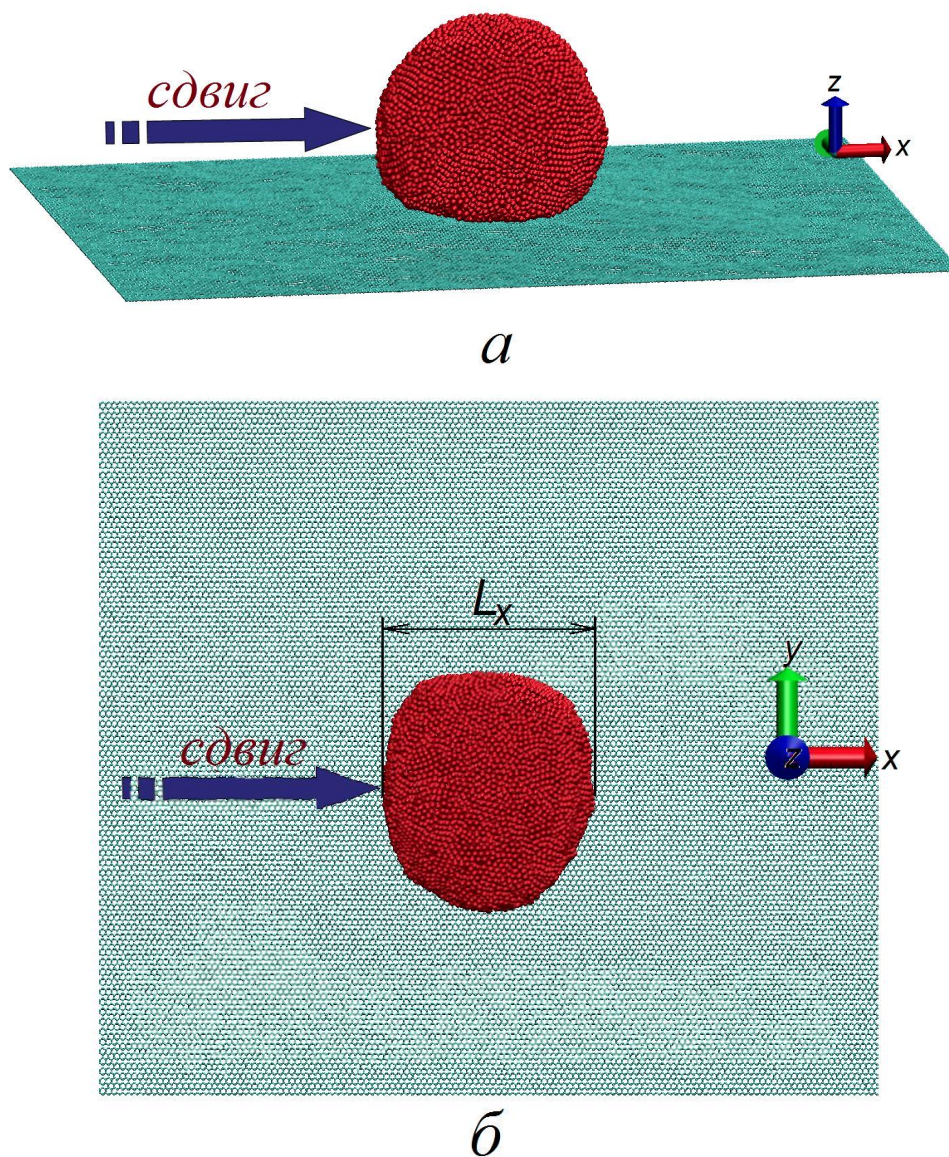


Рис. 4.1. Мгновенные снимки сформировавшейся наночастицы, содержащей 25000 атомов Ag: виды сбоку (а) и сверху (б)

Величина  $\rho_i$  равна

$$\rho_i = \sum_{j, j \neq i} f_j(r_{ij}), \quad (4.2)$$

где  $f_j(r_{ij})$  – электронная плотность в точке, в которой расположен атом  $i$ , возникающая от атома  $j$  на расстоянии  $r_{ij}$ .

Обобщенный парный потенциал определяется формулой:

$$\phi(r) = \frac{A \cdot \exp \left[ -\alpha \left( \frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left( \frac{r}{r_e} - \kappa \right)^{20}} - \frac{B \cdot \exp \left[ -\beta \left( \frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left( \frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{20}}, \quad (4.3)$$

где  $r_e$  – равновесное расстояние между ближайшими соседями;

$A, B, \alpha, \beta$  – подгоночные параметры;

$\kappa, \lambda$  – два дополнительных параметра для расстояния отсечки.

Функция электронной плотности  $f(r)$  имеет ту же форму, что и притягивающий член в парном потенциале с теми же значениями  $\beta$  и  $\lambda$ :

$$f(r) = \frac{f_e \exp \left[ -\beta \left( \frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left( \frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{20}}. \quad (4.4)$$

Чтобы функция внедрения  $F$  была применима для широкого диапазона значений электронной плотности, используются три уравнения для каждого из следующих интервалов:  $\rho < \rho_n$ ,  $\rho_n \leq \rho < \rho_o$  и  $\rho_o \leq \rho$ . Значения  $\rho_n = 0.85\rho_e$  и  $\rho_o = 1.15\rho_e$ , где  $\rho_e$  – равновесная электронная плотность, используются, чтобы удостовериться, что все равновесные свойства могут быть подогнаны в диапазоне значений электронной плотности  $\rho_n \leq \rho < \rho_o$ . Для гладкого изменения энергии внедрения требуются уравнения, дающие одинаковые значения функции и ее производной на границах интервалов. Эти уравнения имеют вид:

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_{ni} \left( \frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right)^i, \quad \rho < \rho_n, \quad \rho_n = 0.85\rho_e, \quad (4.5)$$

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_i \left( \frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^i, \rho_n \leq \rho < \rho_o, \rho_o = 1.15\rho_e, \quad (4.6)$$

$$F(\rho) = F_e \left[ 1 - \ln \left( \frac{\rho}{\rho_e} \right)^\eta \right] \left( \frac{\rho}{\rho_e} \right)^\eta, \rho_o \leq \rho. \quad (4.7)$$

Значения параметров, включенных в ЕАМ потенциал для 15-ти и 16-ти ГЦК металлов, можно найти в работах [169] и [168], соответственно. Значения масс и плотностей металлов взяты из книги [129].

Сила, действующая на атом  $k$  со стороны всех других атомов металла, равна [21]

$$\mathbf{f}_k = -\frac{\partial V_{\text{eam}}}{\partial \mathbf{r}_k} = -\sum_{j \neq k} \frac{d\phi(r_{kj})}{dr} \hat{\mathbf{r}}_{kj} - \sum_{i=1}^{N_m} \frac{\partial F_i}{\partial \rho_i} \frac{\partial \rho_i}{\partial \mathbf{r}_k}, \quad (4.8)$$

где  $N_m$  — полное число атомов металла,  $\hat{\mathbf{r}}_{kj}$  — единичный вектор, направленный от атома  $j$  к атому  $k$ . Выражения для производных в (4.8) имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{d\phi}{dr} = & -\frac{A \cdot \exp \left[ -\alpha \left( \frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left( \frac{r}{r_e} - \kappa \right)^{20}} \left[ \alpha + \frac{20 \left( \frac{r}{r_e} - \kappa \right)^{19}}{1 + \left( \frac{r}{r_e} - \kappa \right)^{20}} \right] \frac{1}{r_e} + \\ & + \frac{B \cdot \exp \left[ -\beta \left( \frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left( \frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{20}} \left[ \beta + \frac{20 \left( \frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{19}}{1 + \left( \frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{20}} \right] \frac{1}{r_e}, \end{aligned} \quad (4.9)$$

$$\sum_{i=1}^{N_m} \frac{\partial F_i}{\partial \rho_i} \frac{\partial \rho_i}{\partial \mathbf{r}_k} = \sum_{i=1, i \neq k}^{N_m} \frac{df(r_{ki})}{dr} \left( \frac{\partial F_i}{\partial \rho_i} + \frac{\partial F_k}{\partial \rho_k} \right) \hat{\mathbf{r}}_{ki}, \quad (4.10)$$

$$\frac{df}{dr} = -\frac{f_e \exp \left[ -\beta \left( \frac{r}{r_e} - 1 \right) \right]}{1 + \left( \frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{20}} \left[ \beta + \frac{20 \left( \frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{19}}{1 + \left( \frac{r}{r_e} - \lambda \right)^{20}} \right] \frac{1}{r_e}, \quad (4.11)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \rho} = \frac{1}{\rho_n} \left[ F_{n1} + 2F_{n2} \left( \frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right) + 3F_{n3} \left( \frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right)^2 \right], \rho < \rho_n, \rho_n = 0.85\rho_e, \quad (4.12)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \rho} = \frac{1}{\rho_e} \left[ F_1 + 2F_2 \left( \frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right) + 3F_3 \left( \frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^2 \right], \rho_n \leq \rho < \rho_o, \rho_o = 1.15\rho_e, \quad (4.13)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \rho} = -\frac{F_e \eta}{\rho_e} \left( \frac{\rho}{\rho_e} \right)^{\eta-1} \ln \left( \frac{\rho}{\rho_e} \right)^\eta, \rho_o \leq \rho. \quad (4.14)$$

Выбор металлов НЧ обусловлен отсутствием надежного потенциала взаимодействия для сурьмы. Свойства серебра (постоянная решетки, масса, плотность) наиболее близки к свойствам Sb среди металлов с гранцентрированной кубической решеткой [129], доступных из базы данных для используемой потенциальной формы. Ni выбран как тестовый материал для изучения влияния типа металла на поведение системы. К тому же быстро развиваются новые экспериментальные методики синтеза Ag [116] и Ni [118] НЧ с размерами, сравнимыми с нашей моделью, делая эти материалы возможными кандидатами для будущих манипуляционных экспериментов.

Взаимодействия между атомами углерода в графене описываются гармоническим потенциалом [171]. Вычисления не касаются образования или разрыва химических связей в слое, поэтому эта потенциальная форма может быть более подходящей для нашей задачи по сравнению с более изысканными потенциалами, такими как потенциал Бреннера [22, 30, 31] или ReaxFF [166], поскольку она требует меньших вычислительных затрат. Потенциальная энергия  $V_C$  взаимодействий между атомами углерода в графене имеет вид [171]:

$$V_C = \frac{1}{2} \sum_{i-j} \mu_r (r_{ij} - r_0)^2 + \frac{1}{2} \sum_{i-j-k} \mu_\theta r_0^2 (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 + \frac{1}{2} \sum_{i-(j,k,l)} \mu_p \left( \delta z_i - \frac{\delta z_j + \delta z_k + \delta z_l}{3} \right)^2. \quad (4.15)$$

Здесь суммирование проводится по связям с ближайшими соседями, по парам и триплетам связей, соответственно. Энергии растяжения и изгиба связей опи-

сываются первым и вторым членом, соответственно,  $r_{ij}$  — расстояние между ближайшими соседями для связи  $i - j$ ,  $\theta_{ijk}$  обозначает угол между связью  $i - j$  и связью  $j - k$  в слое графена. Третий член соответствует энергии изгиба локальной планарной структуры вследствие смещения  $i$ -го атома из копланарной позиции по отношению к трем атомам-соседям  $j, k, l$ , а  $\delta z_i$  означает нормальное смещение  $i$ -го атома из начального положения. Параметры для  $V_C$  имеют следующие значения:  $r_0 = 0.1421$  нм,  $\mu_r = 4188.1$  эВ/нм<sup>2</sup>,  $\theta_0 = 2\pi/3$ ,  $\mu_\theta = 299.59$  эВ/нм<sup>2</sup>, и  $\mu_p = 1822.5$  эВ/нм<sup>2</sup>.

Выражение для силы, действующей на атом углерода с номером  $i$  со стороны других атомов углерода, имеет вид:

$$\begin{aligned} \mathbf{f}_i = & - \sum_{i-j} \mu_r (r_{ij} - r_0) \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} + \sum_{j \neq i, k \neq i} \mu_\theta r_0^2 (\theta_{jik} - \theta_0) \left[ 1 - \left( \frac{\mathbf{r}_{ji} \mathbf{r}_{ki}}{r_{ji} r_{ki}} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \times \\ & \times \frac{\left( 1 - \frac{r_{ji}}{r_{ki}} \cos \theta_{jik} \right) \mathbf{r}_{ik} + \left( 1 - \frac{r_{ki}}{r_{ji}} \cos \theta_{jik} \right) \mathbf{r}_{ij}}{r_{ji} r_{ki}} + \\ & + \sum_{j \neq i, k \neq i} \mu_\theta r_0^2 (\theta_{ijk} - \theta_0) \left[ 1 - \left( \frac{\mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{kj}}{r_{ij} r_{kj}} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \left[ \frac{\mathbf{r}_{kj}}{r_{ij} r_{kj}} - \frac{(\mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{kj})}{r_{ij}^3 r_{kj}} \mathbf{r}_{ij} \right] - \\ & - \sum_{j,k,l} \frac{2}{3} \mu_p [2\delta z_i - (\delta z_j + \delta z_k + \delta z_l)] - \frac{1}{9} \mu_p \sum_{m,n} (\delta z_m + \delta z_n). \quad (4.16) \end{aligned}$$

Индексы  $m, n$  в последней сумме обозначают соседей атома  $i$ , следующих за ближайшими.

Для взаимодействия металл—углерод используется парный 6–12 ЛД потенциал (см. уравнение (3.16)). Для обоих металлов используются значения параметров  $\varepsilon = 0.8738 \cdot 10^{-2}$  эВ,  $\sigma = 0.24945$  нм с расстоянием отсечки  $r_c = 2.5\sigma = 0.62363$  нм из работы [171]. Неточный подход к выбору значений параметров обусловлен отсутствием в литературе надежных данных для энергий взаимодействия атомов Ag и Ni с графеном. Хотя существует ряд результатов, полученных исходя из расчетов из первых принципов [120, 172, 173], они зависят от относительного расположения атомов. Однако в нашем исследовании пары металл—углерод располагаются бесконечным количеством различных способов,

поэтому использование упомянутых данных не дало бы точной энергии взаимодействия. Более того, *ab initio* методики могут переоценивать значения в несколько раз [172]. Следовательно, наш подход является хорошей начальной точкой, которая должна обеспечить качественно корректное, но не количественно точное описание системы, которое должно быть справедливым для металлических НЧ, слабо связанных с графеном [113].

Код для расчетов реализован с использованием платформы NVIDIA® CUDA™ [174, 175], позволившей выполнить вычисления на одной графической карте (GPU) NVIDIA® GeForce™ GTX 260. Используются алгоритмы для GPU, основанные на методе списка соседей из работы [175], вместе с нашим специально разработанным алгоритмом для помещения атомов в ячейки. Уравнения движения интегрируются методом Верле [21, 22] с временным шагом  $\Delta t = 0.2$  фс.

#### 4.1.2. Результаты и обсуждение

В ходе вычислений измеряются такие величины, как температура  $T$  системы, латеральное положение  $X_{CM}$  и скорость  $V_X$  центра масс (ЦМ) наночастицы, полная сила сдвига  $F_S$ . Также сила трения  $F_f$  определяется как сумма  $x$  компонент сил, действующих на атомы металла со стороны атомов углерода. Размеры  $L_X$  (см. рис. 4.1),  $L_Y$ ,  $L_Z$  наночастицы рассчитываются как разность между координатами атомов металла с максимальным и минимальным значениями вдоль соответствующего направления. Структура nanoостровков характеризуется функцией радиального распределения [21] (ФРР)  $g(r)$ , вычисляемой для каждого временного интервала длительностью 1 фс. Хотя ФРР является интегральной характеристикой и не способна открыть локальное упорядочение и тонкие структурные переходы в веществе, тем не менее она является полезной для общей характеристики структуры материалов.

В экспериментах [9, 42, 110] НЧ получают вакуумным напылением. Наш код позволяет напылять атомы металла на пластину графена, но такой подход

требует значительных затрат времени для большинства размеров нашей системы. Чтобы избежать этой проблемы, в данной работе наночастицы получают процедурой, имитирующей отслоение тонких металлических пленок вследствие тепловой обработки [118], и более детально она состоит в следующем. В начале моделирования пластина, состоящая из нескольких слоев атомов металла, упакованных в идеальную ГЦК решетку, помещается над слоем графена. Вертикальное расстояние между плоскостью графена и самым нижним слоем металла равно 0.21 нм и 0.24 нм для Ni и Ag соответственно. Поскольку много атомов в пластине находятся на ее поверхности и имеют координацию, меньшую чем в объемном состоянии, такая идеальная ГЦК решетка не является энергетически выгодной, и атомы металла начинают перестраиваться в более компактную конфигурацию, соответствующую минимальной свободной энергии. На рис. 4.2 это проявляется в уменьшении латерального размера пластины  $L_x$  со временем. Этот процесс сопровождается выделением энергии, температура  $T$  системы повышается (см. нижний график на рис. 4.2), поскольку на этом этапе система находится в микроканонических условиях, и наноостровки плавятся. Однако вследствие намного меньшей энергии взаимодействия металл–углерод по сравнению с энергией металл–металл, угол смачивания формирующегося металлического кластера должен достичь  $180^\circ$  [120]. Конфигурация с минимальной энергией будет соответствовать шару, что не подходит для нашей задачи, поскольку он имеет малую площадь контакта. Поэтому для получения НЧ с желаемой полусферической формой в подходящий момент времени (на рис. 4.2 это 26 пс), определяемый эмпирически для каждого размера системы, мы начинаем прикладывать термостат Берендсена [22] как к атомам металла, так и к графену на протяжении подходящего временного интервала, чтобы охладить систему до температуры около 300 К. После этого термостат отключается от атомов металла и прикладывается только к графену, чтобы диссипировать тепло, производимое при сдвиге НЧ.



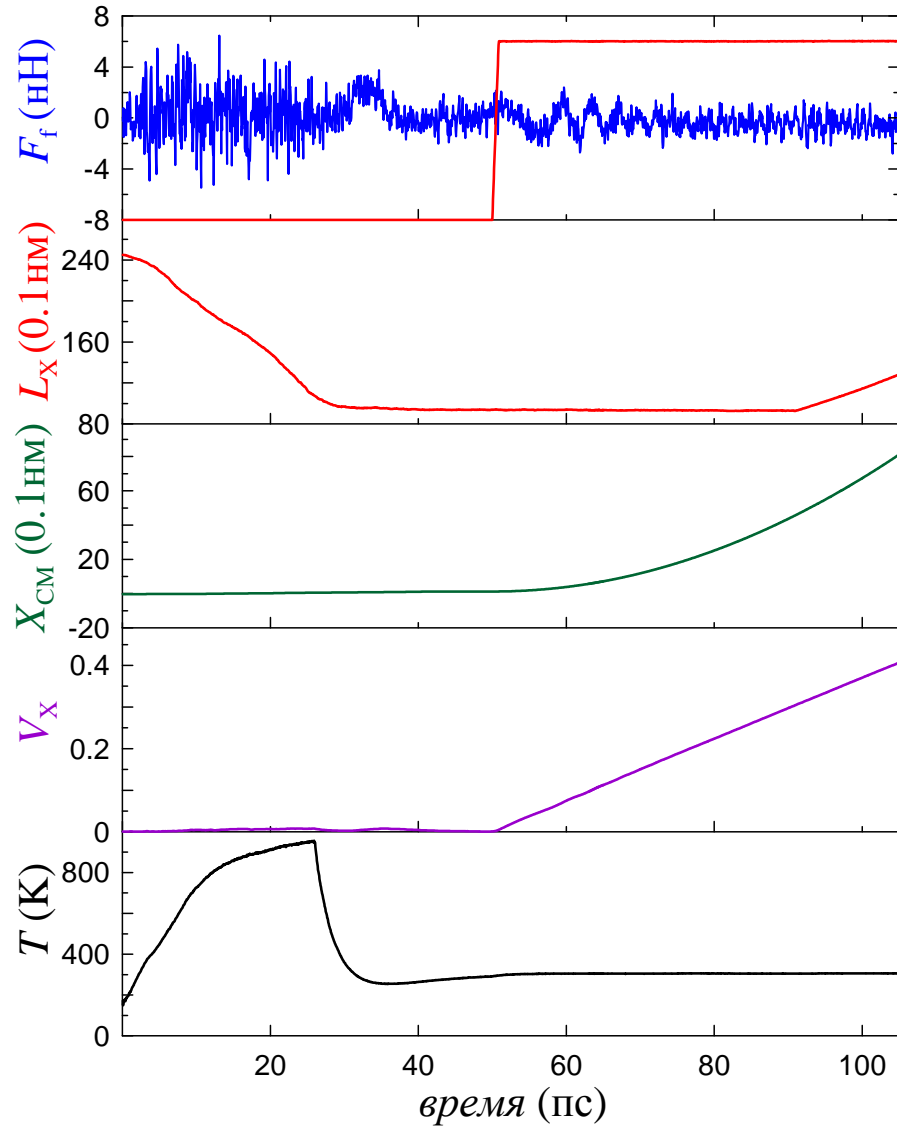


Рис. 4.2. Временные зависимости температуры  $T$  системы, латеральных координаты  $X_{CM}$  и скорости  $V_X$  центра масс наночастицы, полной силы сдвига  $F_S$ , силы трения  $F_f$  и латерального размера  $L_X$ , полученные для Ni наностривка, содержащего 16000 атомов

Процедура, похожая на рассмотренную выше, была описана в работе [121], где образование металлических нанокластеров на пластине графена для более мелких систем из 2500 атомов было изучено с использованием классической МД. Однако полученные в [121] результаты показали формирование большого количества маленьких кластеров или даже более-менее непрерывных слоев атомов вместо одной НЧ. Две основные причины могут быть причиной подобных результатов. Во-первых, очень низкая постоянная температура 50 К, поддерживаемая в вычислениях, могла не позволить отслоиться атомам металла. Вторая причина может крыться в использовании парного потенциала взаимодействия (вместо многочастичного) для атомов металла, который как известно в общем случае не является подходящим для описания металлических систем [170].

В работах [112–114] показано, что маленькие НЧ (содержащие до нескольких сотен атомов) очень подвижны в температурном интервале 300–900 К и легко диффундируют на поверхности графита. Более того, авторы [113] утверждают, что, предполагая соответствующий закон масштабирования для зависимости коэффициента диффузии от размеров НЧ, более крупные нанокластеры, содержащие до 25000 атомов, должны проявлять значительную подвижность. Мы решили проверить это, поскольку высокая подвижность крупных НЧ означает, что энергия тепловых флуктуаций атомов сравнима с энергией адгезии и, указывая на нулевое статическое трение. Рассмотрен слой графена размером 15.74 нм × 13.63 нм, состоящий из 8192 атомов углерода, взаимодействующих с Ni НЧ, содержащей 5000 атомов. Используются потенциалы взаимодействия, упомянутые выше, и величина энергии взаимодействия металл–С приблизительно в 2.5 раза меньше, чем в работе [113]. Поведение системы при двух значениях температуры  $T = 500$  К и 700 К изучалось для относительно длительных запусков моделирования. При 500 К этап охлаждения простирается на полное время моделирования, которое составляет 5 нс (или 25 миллионов временных шагов). Для случая 700 К этап охлаждения составляет 46 пс, и длительность моделирования 8 нс (40 миллионов временных шагов). Расчеты не направлены на всестороннее

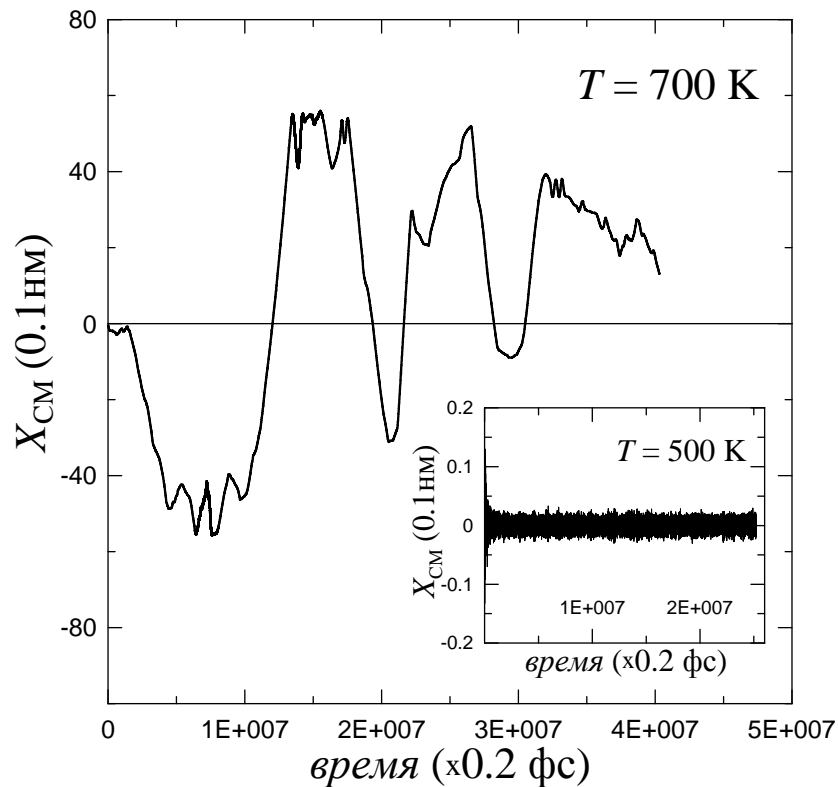


Рис. 4.3. Временные зависимости латеральной координаты  $X_{CM}$  центра от масс, полученные для Ni НЧ, содержащей 5000 атомов при 500 К и 700 К без сдвига изучение диффузии НЧ. Их цель состоит в том, чтобы удостовериться, что в условиях модели самые маленькие НЧ не диффундируют, и трение существует. Из рис. 4.3 видно, что при  $T = 500$  К величина  $X_{CM}$  имеет фактически нулевое значение и не изменяется значительно на протяжении моделирования, указывая на отсутствие диффузии. Однако при 700 К НЧ проявляет высокую подвижность, выраженную в заметных изменениях  $X_{CM}$  со временем. Таким образом, можно заключить, что подвижность НЧ растет очень быстро с  $T$ . Однако в отличие от работы [113] данные результаты указывают, что для кластеров, содержащих более 5000 атомов, вероятность быть значительно подвижными при  $T$  менее, чем 500 К мала. При температуре около 300 К, поддерживаемой при сдвиге в наших вычислениях, должны существовать значительные адгезия и трение.

После этапа охлаждения к сформированной НЧ прикладывается сила сдвига. В экспериментах по манипуляции с АСМ НЧ всегда толкаются, а не тянутся с помощью зонда [42, 106, 107, 109]. Чтобы воспроизвести данный факт в на-

шей системе, сила сдвига прикладывается вдоль зигзагового края графена (совпадающего с  $x$  направлением) ко всем атомам металла, значения  $x$  координат которых менее, чем  $x$ -координата ЦМ  $X_{\text{CM}}$  НЧ. Сначала сила возрастает пошагово по 0.0001 пН пока  $x$ -компонента скорости ЦМ  $V_x$  не достигнет значения 3.55 м/с. После этого сила сдвига, действующая на каждый атом, остается постоянной, и вычисления проводятся при постоянной силе сдвига  $F_S$ . В большинстве случаев НЧ перемещается без вращения в плоскости  $xu$ .

На рис. 4.2, который уже частично обсуждался, показаны типичные зависимости упомянутых величин для никелевой НЧ, содержащей 16000 атомов. После начала сдвига  $V_x$  и  $X_{\text{CM}}$  возрастают линейно и квадратично со временем, указывая на перемещение с постоянным ускорением, соответствующим постоянной  $F_S$ . Однако сила трения  $F_f$ , действующая на НЧ, не является однородной, но имеет пилообразную форму с возрастающей частотой пиков, что могло бы указывать на прерывистое движение НЧ. Такой сценарий мог бы быть справедливым для моделей, где объекты смещаются посредством пружины, перемещаемой с постоянной скоростью, где пилообразная сила может привести к прерывистому поведению  $X_{\text{CM}}$  [95]. Но в нашем случае  $X_{\text{CM}}(t)$  имеет непрерывную параболическую форму благодаря постоянной силе сдвига, и, следовательно, НЧ движется непрерывно.

Чтобы прояснить поведение  $F_f$ , рассмотрим рис. 4.4 и рис. 4.5, на которых изображены зависимости  $F_f$  от  $X_{\text{CM}}$  для нескольких Ag и Ni НЧ. В то время как для большинства Ni НЧ сила трения имеет пилообразную форму, и пики  $F_f$  более или менее регулярны, для Ag сила трения имеет нерегулярную форму. Расстояние между пиками для Ni флуктуирует около значения модуля вектора постоянной решетки графена, равного 0.246 нм [85], что может указывать на влияние решетки графена на наблюдаемое поведение. Отметим, что имеют место положительные значения  $F_f$ , указывая на то, что сила трения изменяет направление при перемещении наноостровка. В среднем амплитуда пиков для Ni больше, чем для Ag.

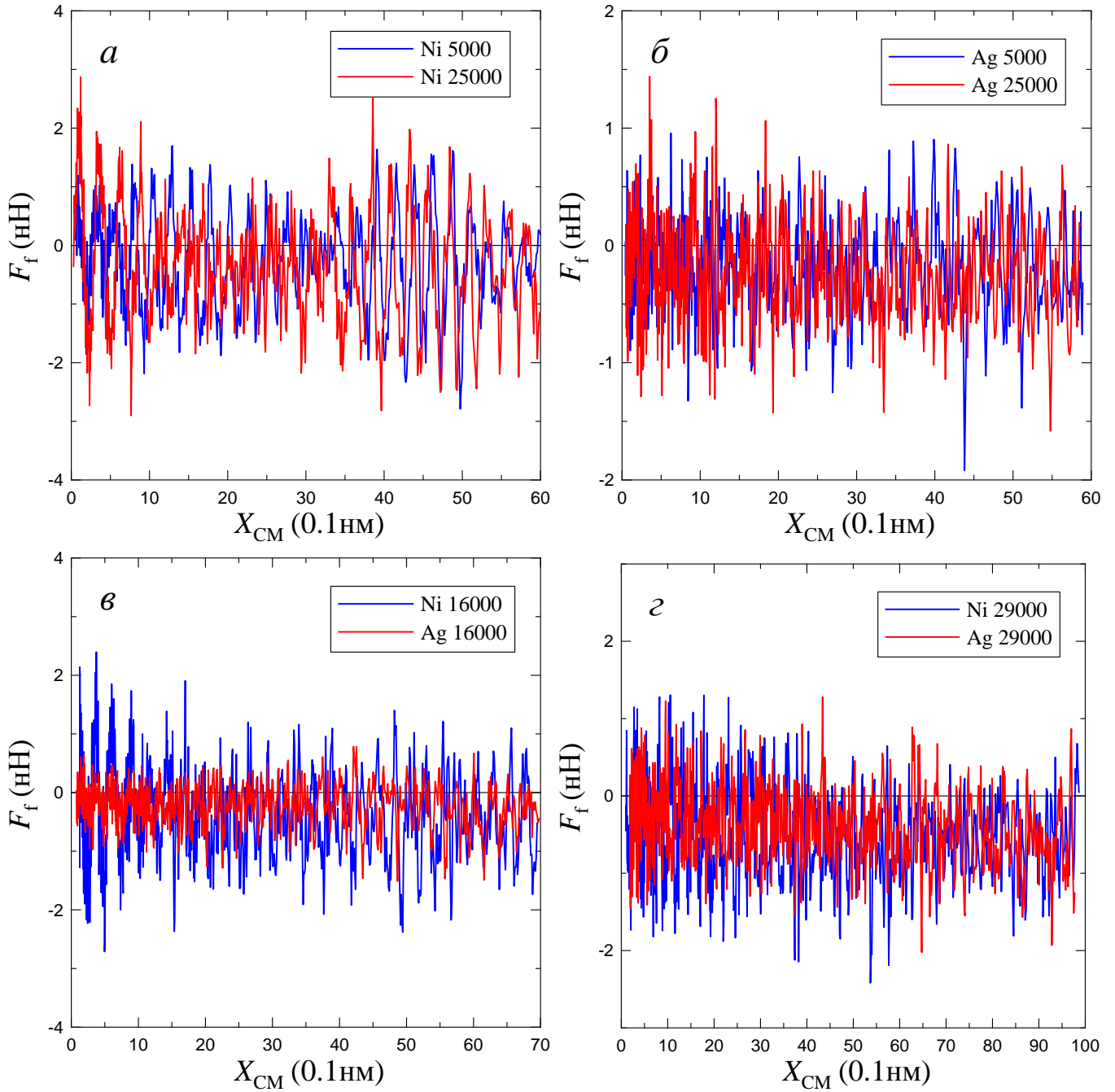


Рис. 4.4. Сила трения в зависимости от латеральной координаты центра масс nanoостровков: Ni с 5000 и 25000 атомов (*a*), Ag с 5000 и 25000 атомов (*б*), Ni и Ag с 16000 атомов (*в*), Ni и Ag с 29000 атомов (*г*). Для ясности показаны только начальные части графиков

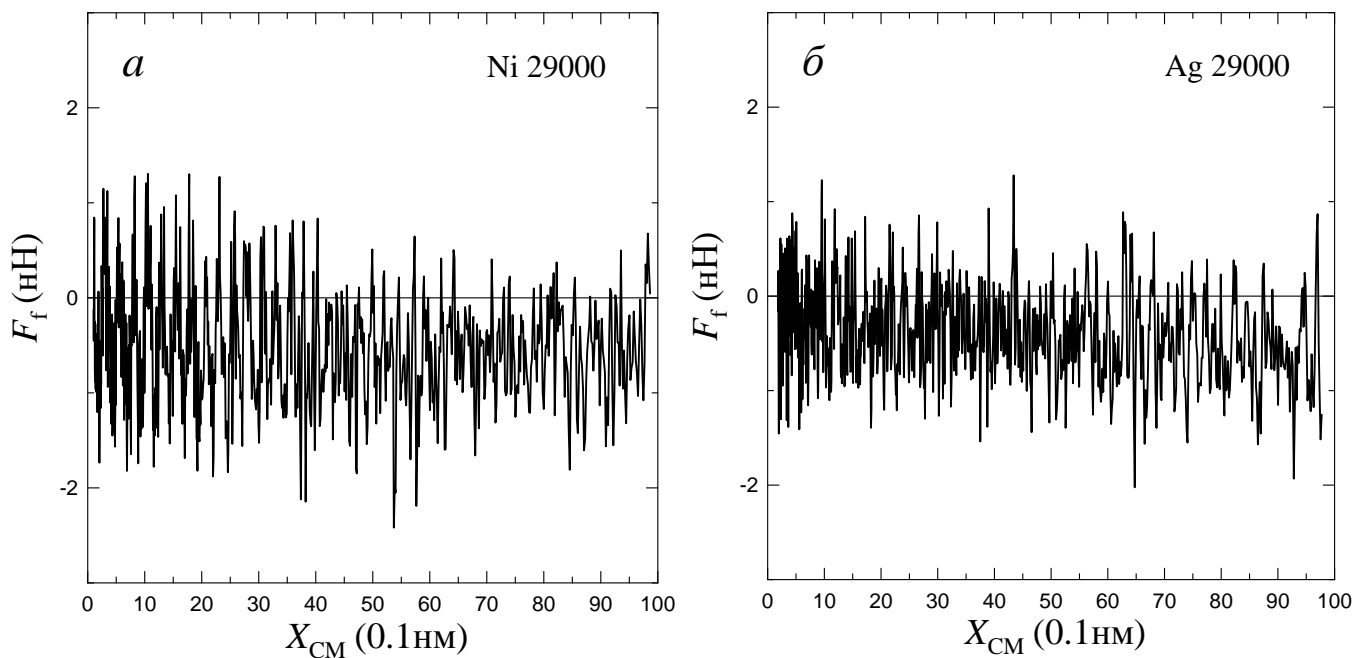


Рис. 4.5. Сила трения в зависимости от латеральной координаты центра масс Ni (а) и Ag (б) наночастиц, содержащих 29000 атомов

Усредненное по времени значение  $F_f$  (см. рис. 4.6) возрастает приблизительно линейно с площадью контакта  $A$ . Для Ni наблюдается относительно большой разброс данных, и  $F_f$  имеет меньшее значение для Ag наночастиц. Углы наклона линейных аппроксимаций составляют  $2.91 \text{ пН/нм}^2$  и  $1.21 \text{ пН/нм}^2$  для Ni и Ag, соответственно. Последнее значение довольно близко к экспериментально полученному  $1.04 \text{ пН/нм}^2$  для Sb наночастиц с площадями более, чем  $10^4 \text{ нм}^2$ , сдвигаемых в ультравысоком вакууме [42]. Отметим, что в экспериментах, когда Sb наночастицы перемещаются на различных поверхностях (графит и дисульфид молибдена), полученные линейные аппроксимации имеют один и тот же угол наклона. В нашем случае для различных металлов, но для одной и той же поверхности наклоны различны.

Площадь контакта  $A$  в расчетах определяется аналогично экспериментам, используя латеральные размеры  $L_x$  и  $L_y$  НЧ и аппроксимируя ее с помощью эллипса. На рис. 4.2 размер  $L_x$  линейно возрастает со временем, когда НЧ приближается к границе слоя графена (это наблюдалось для всех НЧ). Чтобы избежать влияния этого граничного эффекта на результаты, усреднение  $F_f$  выполнялось с

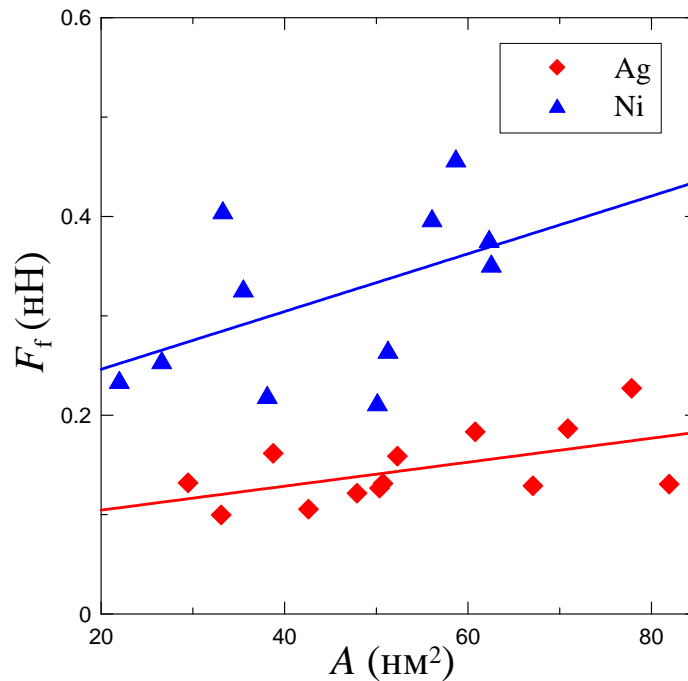


Рис. 4.6. Сила трения в зависимости от площади контакта, рассчитанная для Ni и Ag наночастиц

момента, когда прикладывается  $F_S$ , до начала указанного изменения размера  $L_X$ .

Сила сдвига  $F_S$  и сдвиговое напряжение  $\sigma$  также возрастают приблизительно линейно с  $A$  (см. рис. 4.7). Значения  $\sigma$  порядка  $10$ – $10^2$  МПа ближе к экспериментальным данным, полученным для больших НЧ с площадями, превышающими около  $10^4$  нм<sup>2</sup>. Более мелкие nanoостровки в экспериментах как правило требуют меньших сдвиговых напряжений порядка 1 МПа и менее [42, 110].

Аналогичная пилообразная форма латеральной силы часто наблюдается экспериментально для зонда ФСМ (см. [16, 176] и ссылки в [30]). В экспериментах [16, 176] также сообщалось о положительных значениях силы трения, действующей на зонд ФСМ с радиусом около 15 нм, что сравнимо с размерами наших НЧ. К тому же хотя амплитуды пиков в [16, 176] несколько меньше, чем в наших результатах, средние значения  $F_f$  имеют тот же порядок. Такая форма  $F_f$  довольно хорошо описывается моделями типа Томлинсона [7, 9]. Однако существуют некоторые различия между моделями и экспериментами. Одним из наиболее значительных является то, что модели часто основаны на предположении, что зонд содержит малое количество атомов, от одного до нескольких деся-

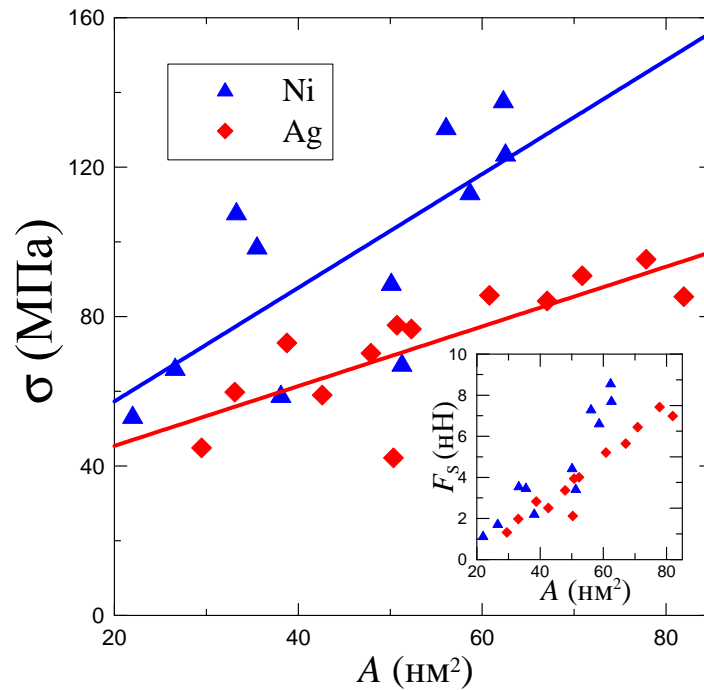


Рис. 4.7. Сдвиговое напряжение в зависимости от площади контакта, рассчитанное для Ni и Ag наночастиц. Вставка: сила сдвига в зависимости от площади контакта

тков, в то время как в экспериментах зона контакта содержит сотни или тысячи атомов. Атомы в общем случае некогерентно ориентированы друг относительно друга, и периодическое поведение должно размыться вследствие усреднения по большому количеству атомов, расположенных не в фазе друг относительно друга. Поэтому прерывистое движение зонда с атомной периодичностью не должно наблюдаться экспериментально [82], но оно имеет место. Это явление обнаружено в первом ФСМ эксперименте с вольфрамовым зондом, сканирующим поверхность графита. Сначала предполагалось, что причиной периодичности может быть откалывание графитового кусочка [30, 82]. Но это объяснение пришлось отбросить, когда исследователи стали наблюдать трение с атомной периодичностью на неслоистых материалах, где образование кусочка является невозможным, и вопрос все еще открыт.

Наши расчеты показывают, что пилообразная сила трения имеет место при сдвиге НЧ. Однако стоит отметить, что рассматриваемая система отличается от ФСМ зонда следующим аспектом. Известно, что согласно модели “бу-



лыжной мостовой” два фактора дают вклад в трение на малых масштабах: пропорциональный нагрузке и адгезионный вклад, пропорциональный площади контакта [27]. В то время как в экспериментах с ФСМ на  $F_f$  может значительно влиять внешняя нагрузка [176], в нашей системе этот вклад пренебрежимо мал. Гравитационная сила, которая могла бы играть роль силы нагрузки, имеет значение около  $5.3 \cdot 10^{-20}$  Н для самой тяжелой Ag наночастицы с 30000 атомов. Следовательно, этим вкладом можно надежно пренебречь (что и сделано в нашей модели) и, таким образом, адгезионная часть полностью преобладает над нагрузочной.

Вычисления также указывают, что для одной и той же энергии взаимодействия металл—углерод присутствие пилообразной силы трения и ее среднее значение для данного размера НЧ могут зависеть от типа металла. Такое поведение может быть обусловлено коллективными атомистическими эффектами, результирующими из комбинации структурных и упругих свойств текущей системы металл—графен. Проанализируем факторы, такие как структура и размеры НЧ и упругие свойства графена, которые могли привести к полученным результатам.

Во многих аналитических теориях и численных моделях структура поверхностей рассматривается как ключевой фактор для трения [9, 42, 95, 177, 178]. Скольжение упорядоченных соизмеримых поверхностей может происходить посредством прерывистого движения [95], в то время как для несоизмеримых неупорядоченных поверхностей прерывистое движение не должно наблюдаться. Анализ структуры НЧ может быть выполнен с использованием ФРР, измеренной в различные моменты времени (см. рис. 4.8), и мгновенных снимков контактной поверхности НЧ на рис. 4.9. Как можно увидеть из рис. 4.8, после формирования НЧ ФРР имеет полностью размытую форму для обоих металлов, указывая на разупорядоченную структуру nanoостровков. После фазы охлаждения наблюдается некоторое упорядочение, выраженное в формировании более высокого первого пика, соответствующего расстоянию до ближайшего соседа в объемном состоянии около 0.249 нм и 0.289 нм для Ni и Ag, соответственно [129], и дополнительных малых пиков. Однако по сравнению с идеальным объемным кристаллом по-

следние являются очень размытыми, что может указывать на то, что НЧ аморфна или имеет поликристаллическую структуру. На протяжении сдвига структура НЧ не изменяется значительно (как следует из ФРР, здесь не представленных). Визуальное обследование рисунка 4.9 показывает, что как Ni, так и Ag поверхности контакта неупорядочены. Можно заключить, что в общем поверхности графена и НЧ для обоих металлов являются несоизмеримыми, и дальний порядок поверхностей не влияет на форму силы трения. Однако можно заметить, что среднее расстояние между ближайшими соседями в никеле около 0.249 нм очень близко к значению вектора трансляции графена, равному 0.246 нм и к расстоянию между пиками на рис. 4.4 и рис. 4.5. В указанном состоит отличие от Ag, который имеет большее расстояние между ближайшими соседями. Это может обусловить локальную соизмеримость и влиять на наблюдаемое поведение.

Из рис. 4.9 можно увидеть, что нижняя часть НЧ деформирована, и вследствие эффектов смачивания латеральные размеры не точно отражают площадь контакта. Хорошо известен факт, что АСМ изображения являются композици-

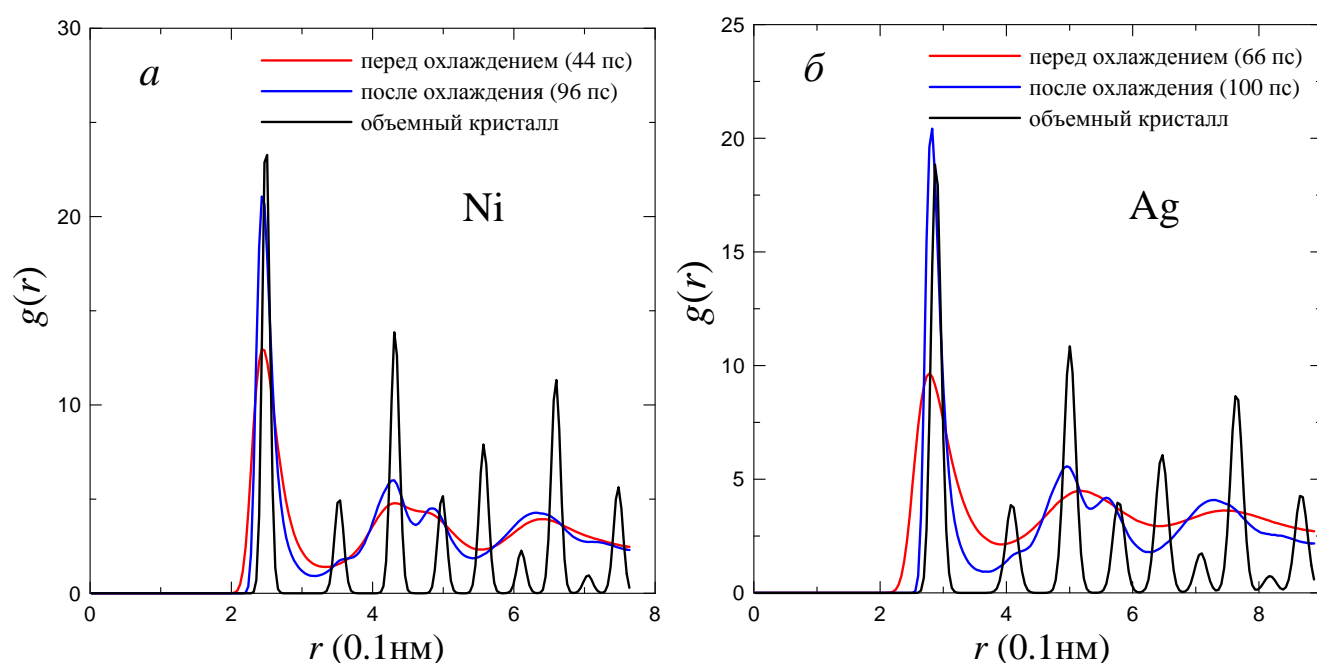


Рис. 4.8. Функция радиального распределения, полученная в различные моменты времени для Ni (а) и Ag (б) наночастиц, содержащих 29000 атомов. Графики для объемного состояния получены с использованием того же ЕАМ потенциала

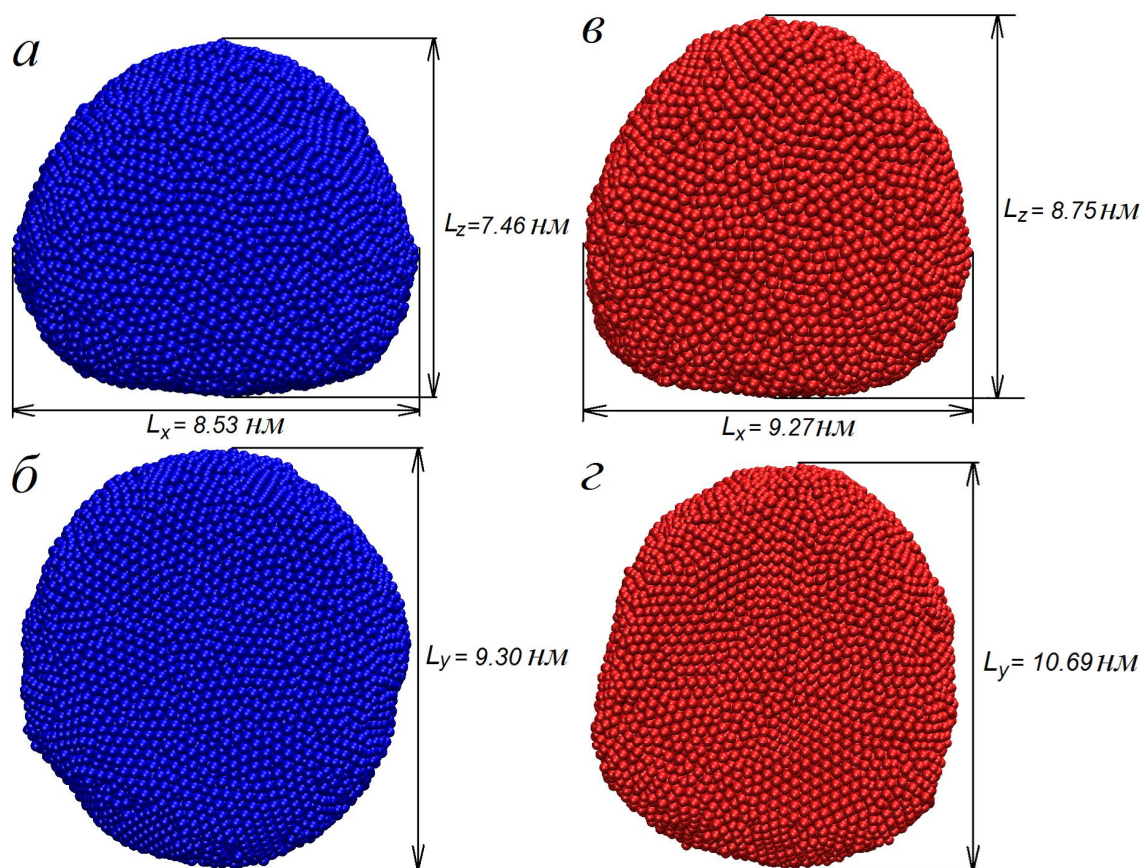


Рис. 4.9. Виды сбоку (а,в) и сверху (б,з) для Ni (а,б) и Ag (в,з) наночастиц, содержащих 29000 атомов

ей геометрии образца и зонда, которая дает корректную высоту, но увеличенную ширину изображаемых особенностей [105, 118], и эта инструментальная ошибка должна быть учтена при определении площади. Хотя в экспериментах для относительно больших Sb наночастиц [42, 110] авторы утверждают, что площадь, полученная с использованием АСМ, прямо соответствует площади контакта, и ПЭМ обследование поверхности раздела показывает плоский контакт [42], стоит быть осторожным при определении площади контакта из АСМ изображений для более малых НЧ. Эффекты смачивания вследствие малой энергии взаимодействия металл–поверхность и деформации подложки могут обусловить несоответствие между измеренной по контуру и истинной площадью контакта. Этот эффект плюс упомянутая инструментальная ошибка могут привести к значительному отклонению измеренных результатов от истинных.

Говоря о влиянии размера, как правило адгезионные взаимодействия пред-

полагаются пропорциональными площади контакта [27]. Однако в наших вычислениях Ni НЧ, имеющие меньшую площадь контакта, чем Ag, испытывают большее трение. Это связано с количественными различиями атомной структуры материалов, приводящей к разным поверхностным энергиям НЧ. Меньшее расстояние между ближайшими соседями в Ni, обуславливает то, что большее количество атомов расположено на единице поверхности НЧ по сравнению с Ag. Это приводит к более высокой поверхностной энергии и более сильной адгезии. К тому же атомы металла, расположенные выше, чем нижний слой, могут давать ощутимый для таких относительно малых НЧ вклад в адгезию, поскольку они лежат в диапазоне действия ЛД потенциала. Оценки энергии взаимодействия, полученные из ЛД потенциала для расстояния, равного двум расстояниям до ближайшего соседа, дают вклады около 6% и 2% от минимума энергии  $\epsilon$  для Ni и Ag, соответственно. Таким образом, учитывая неупорядоченную структуру НЧ и деформацию графена, вероятным есть то, что атомы металла, расположенные далее, чем поверхностный слой, могут давать ощутимый вклад в адгезию. Для Ni он должен быть в несколько раз большим, чем для Ag. Следовательно, трение может зависеть не только от площади, но также от особенностей структуры НЧ в направлении, нормальном к поверхности. Этот эффект лежит за пределами возможностей стандартных получисленных моделей, таких как Томлинсона и Френкеля-Конторовой [7, 9], где рассматривается только один атомный слой.

Несколько слов о вкладе динамического поведения слоя графена в трение. Фиксированные атомы на границах слоя обусловили присутствие волн в графене, отражающихся от этих атомов [172], и они не были полностью погашены термостатом. Хотя эти волны существуют как для Ag, так и для Ni НЧ, меньшая масса и структурные особенности последнего могут быть причинами бóльшей чувствительности к волнам силы трения, действующей на Ni НЧ по сравнению с Ag. Этот вопрос должен быть выяснен в последующих исследованиях.

## 4.2. Облучение графена потоком атомов углерода [29]

Как отмечалось в п. 1.2.2, понимание формирования дефектов в графене и его разрушения имеет практическую значимость при построении электронных устройств на его основе. В этой связи проведены МД расчеты облучения графеновой пластинки потоком атомов углерода, описываемые ниже.

**Модель.** Графеновая пластинка состоит из  $24 \times 24$  “пчелиных сот”, транслированных периодически вдоль осей  $x$  и  $y$  (рис. 4.10). Периодические граничные условия приложены к образцу в плоскости  $xy$ . Углеродный слой содержит 3456 атомов и его размеры вдоль осей  $x$  и  $y$  составляют 10.082 нм и 8.731 нм соответственно.

Пучок атомов углерода моделируется совокупностью упругих шаров, образующих усеченную пирамидальную структуру и в начальный момент размещенных в вершинах кубической решетки, расположенной над центром симметрии образца. С целью изучения влияния плотности налетающих частиц на поведение системы использовались следующие три значения постоянной кубической решетки  $a$ : 0.3165 нм, 0.2374 нм и 0.1582 нм. Пучок состоит из пяти слоев квадратного сечения, лежащих в плоскости  $xy$ . В нижнем (самом близком к облучаемому образцу) слое содержится 169 атомов, в каждом вышележащем слое прибавляется один ряд частиц вдоль осей  $x$  и  $y$ , так что всего в пучке содержится 1135 атомов, а общее число частиц, участвующих в моделировании, равно 4591.

Межатомные взаимодействия в слое графена описываются потенциалами, представленным в п. 4.1.1. Атомы в пучке не взаимодействуют между собой. Взаимодействие частиц пучка с атомами пластинки описывается ЛД потенциалом с параметрами  $\sigma = 0.167$  нм,  $\varepsilon = 0.5$  мэВ, радиус отсечки имеет значение, данное в п. 4.1.1. Масса атомов углерода принята равной  $19.9441 \cdot 10^{-27}$  кг.

Классические уравнения движения интегрируются методом Верле [21–23] с временным шагом 0.1 фс. Большинство компьютерных экспериментов проходило в условиях микроканонического статистического ансамбля, т. е. фиксированными являются полная энергия  $E_{\text{tot}}$  системы, количество частиц  $N$  и объем

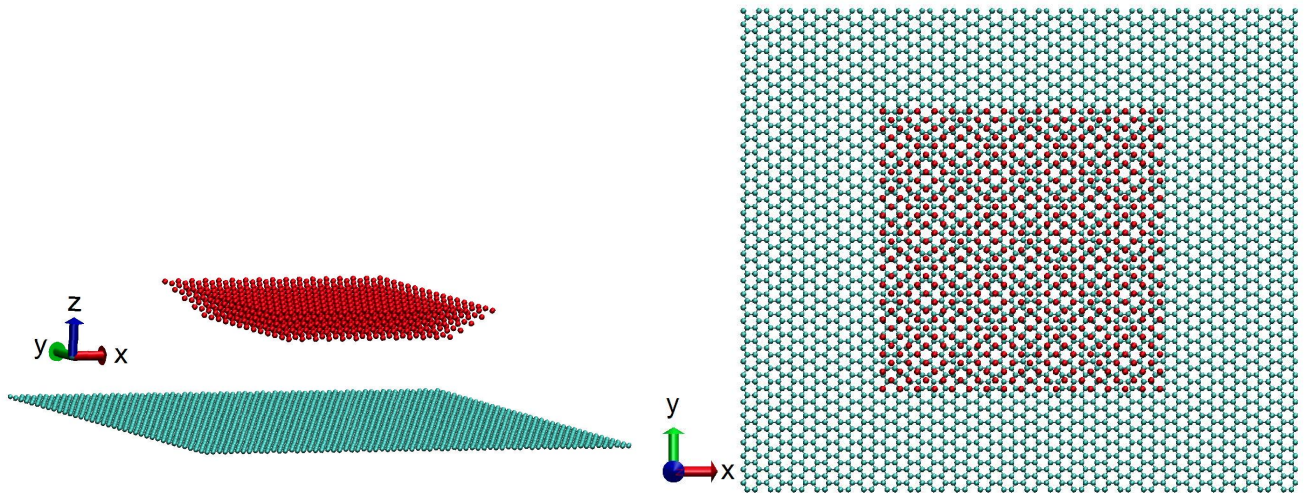


Рис. 4.10. Начальные конфигурации системы для  $a = 0.3165$  нм. Циановые и красные шарики изображают атомы углерода в пластинке и в пучке соответственно. Все мгновенные снимки системы построены с использованием программы VMD [146]

V. Для исследования влияния отвода тепла на поведение системы также рассматривались условия, приближенные к каноническому ансамблю, путем отвода тепла посредством термостата Берендсена, связанного с атомами слоя. Поскольку термостат связывается только с образцом и не учитывается излучение энергии атомов пучка, то, строго говоря, рассматриваемые условия модели при наличии термостата не являются каноническими. Однако в дальнейшем для краткости мы будем использовать выражение “канонический ансамбль”, помня при этом об истинных условиях вычислений.

Процесс облучения проходил следующим образом. На протяжении первых 1000 временных шагов (или 0.1 пс) система приводилась в равновесие при температуре 298 К. При этом вертикальное расстояние между нижним слоем в пучке и графеновой пластинкой составляло 1.9895 нм, 1.9374 нм и 1.9026 нм для  $a = 0.3165$  нм, 0.2374 нм и 0.1582 нм соответственно. После этого частицам в пучке в отрицательном направлении оси  $z$  сообщался импульс  $p$ , определяемый кинетической энергией  $E$ :

$$p = \sqrt{2mE}, \quad (4.17)$$



где  $m$  — масса атома углерода.

Частицы начинали двигаться по направлению к образцу с постоянной скоростью. Исследовались следующие значения кинетической энергии атомов в пучке: 50, 100, 250, 500, 1000 мэВ в условиях микроканонического ансамбля, и 500 и 1000 мэВ при наличии термостата для всех значений плотности пучка. При максимальном значении кинетической энергии в 1000 мэВ скорость частиц составляет около 4000 м/с, что дает право использовать классическую механику без релятивистских поправок. Полная длительность вычислений изменялась от 1 пс до 3.2 пс в зависимости от энергии налетающих атомов.

Проводились измерения потенциальной энергии системы, механических напряжений, возникающих в пластинке графена, ее деформации вдоль оси  $z$ , а также каждые 50 временных шагов происходила запись атомных координат, что впоследствии позволило визуализировать поведение системы с помощью программы VMD. Потенциальная энергия системы  $E_{\text{pot}}$  принималась равной сумме потенциальных энергий каждой частицы, что включает в себя как энергию связи атомов углерода в графене, так и их энергию взаимодействия с частицами в пучке.

Механические напряжения в углеродном слое рассчитывались с использованием следующего выражения для тензора напряжений [25]:

$$\sigma^{\alpha\beta} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \left( m_i u_i^\alpha u_i^\beta + 0.5 \sum_{j=1, j \neq i}^N F_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta \right), \quad (4.18)$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  означают направление в декартовой системе координат ( $x$ ,  $y$ , или  $z$ );

$u_i^k$  — скорость атома  $i$  вдоль направления  $k$ ;

$V$  — объем графеновой пластинки, для него использовалось значение, равное произведению площади образца на длину межатомной связи в графене, равной 0.142 нм;

$m_i$  — масса атома углерода;

$N$  — число атомов углерода;

$F_{ij}^\alpha$  и  $r_{ij}^\beta$  — компоненты силы и радиус-вектора между атомами  $i$  и  $j$ .

В данной работе вычислялась только компонента тензора напряжений вдоль направления движения пучка  $\sigma^{zz}$ , т. е.  $\alpha = \beta = z$ . При взаимодействии с пучком деформирование образца является неоднородным, и для характеристики изменения его формы следует определять пространственное распределение деформации по пластинке. Но для простоты в работе измеряется изменение размера углеродного слоя только вдоль оси  $z$ , и для его количественной характеристики рассчитывается максимальное расстояние между атомами углерода вдоль этого направления. Данную величину мы рассматриваем только по модулю, в дальнейшем для краткости будем называть деформацией и обозначать как  $\Delta z$ .

**Результаты. Микроканонический ансамбль.** На рис. 4.11 представлены временные зависимости напряжений, возникающих в пластинке, и ее деформации в условиях постоянных  $N$ ,  $V$  и  $E_{\text{tot}}$  для  $a = 0.3165$  нм. Полученные зависимости можно разделить на две группы: в первой образец не разрушается (энергия пучка менее 0.5 эВ), для второй же группы энергии налетающих частиц достаточно для разрыва связей в пластинке и соответственно для ее деструкции. Рассмотрим более подробно случаи  $E = 0.1$  и 0.5 эВ как представителей этих двух возможных сценариев поведения системы.

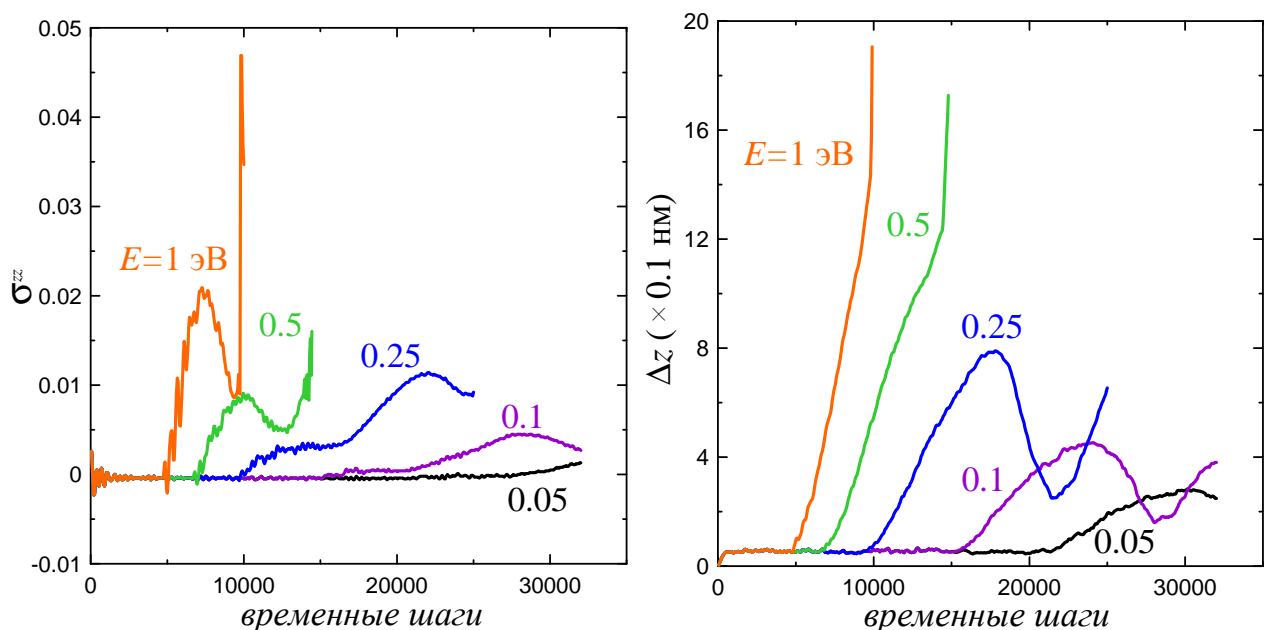


Рис. 4.11. Временные зависимости напряжений (слева) и деформации (справа) графеновой пластинки для  $a = 0.3165$  нм



При  $E = 0.1$  эВ частицы достигают образца примерно после 15000 временных шагов, что проявляется в увеличении деформации (абсолютного значения максимального расстояния между атомами в пластинке в направлении оси  $z$ ) и напряжений (точка  $A$  на рис. 4.12 и 4.13). В точке  $B$  происходит наибольшее “натяжение” графенового слоя, при этом пластинка начинает двигаться как целое вниз, поскольку она не закреплена в пространстве, а изгибание пластинки изменяет направление (атомы в центре начинают двигаться вверх), что отражается в дальнейшем уменьшении деформации до точки  $C$ . Нелинейную связь между  $\sigma^{zz}$  и  $\Delta z$  можно объяснить тем, что величина полных напряжений определяется не столько отклонением атомов вдоль вертикальной оси, сколько числом атомов, до которых дошло воздействие частиц пучка. Максимум напряжений в точке  $C$  соответствует моменту, когда большинство атомов “ощутили” действие пучка.

Из рис. 4.12 и 4.13 видно, что энергии частиц  $E = 0.1$  эВ недостаточно для разрыва связей в образце, и происходит их упругое рассеяние. Причем все атомы отражаются, и ни один не проникает за пластинку.

Для  $E = 0.5$  эВ частицы сталкиваются с пластинкой после 7000 шагов (точка  $A$  на рис. 4.14 и 4.15). Видно, что напряжения довольно быстро, фактически линейно возрастают с ростом деформации, достигая максимума в точке  $B$ . Спадание напряжений на участке  $BC$  объясняется их перераспределением по всей пластинке. Отметим, что в отличие от предыдущего случая, здесь наблюдается постоянное увеличение деформации, что указывает на продавливание образца пучком в одном направлении (вниз). После достижения минимума напряжений в точке  $C$ , пластинка начинает двигаться вниз как целое, а напряжения возрастают, достигая значения, достаточного для разрыва межатомных связей. Происходит разрушение образца, проявляющееся в скачках напряжений, а также в резком увеличении  $\Delta z$  и  $E_{\text{pot}}$ . В этом состоит очевидное отличие от предыдущего случая, где наблюдалось отсутствие значительных изменений в потенциальной энергии (см. рис. 4.12). Также имеет место проникновение частиц за пластинку до ее разрушения, что видно из рис. 4.15С.

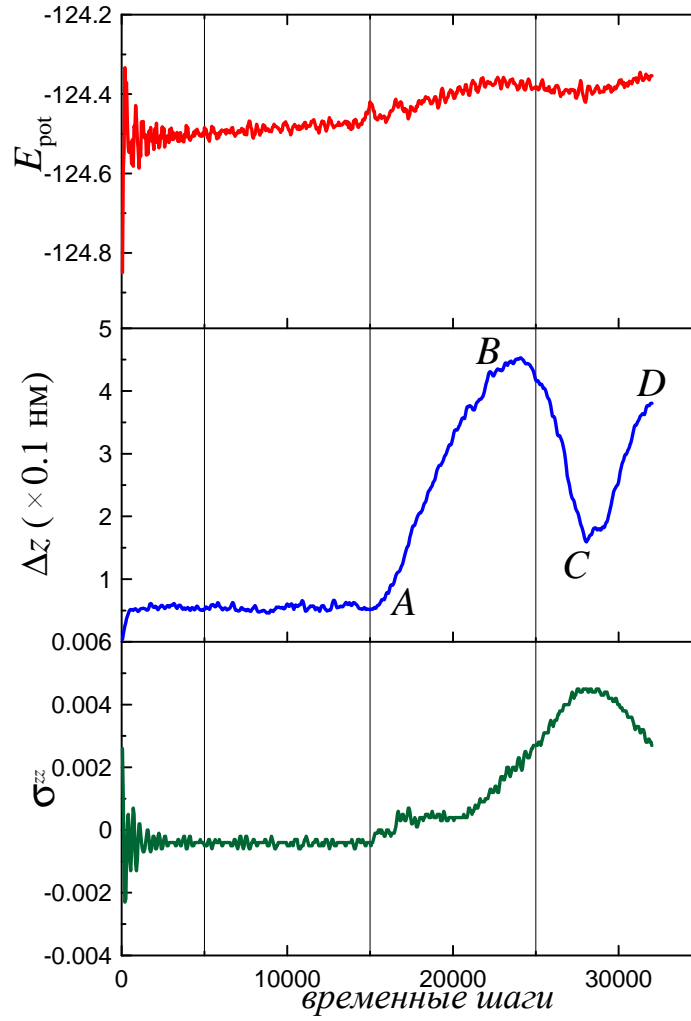


Рис. 4.12. Временные зависимости потенциальной энергии системы (на атом), деформации и напряжений для  $E = 0.1$  эВ и  $a = 0.3165$  нм

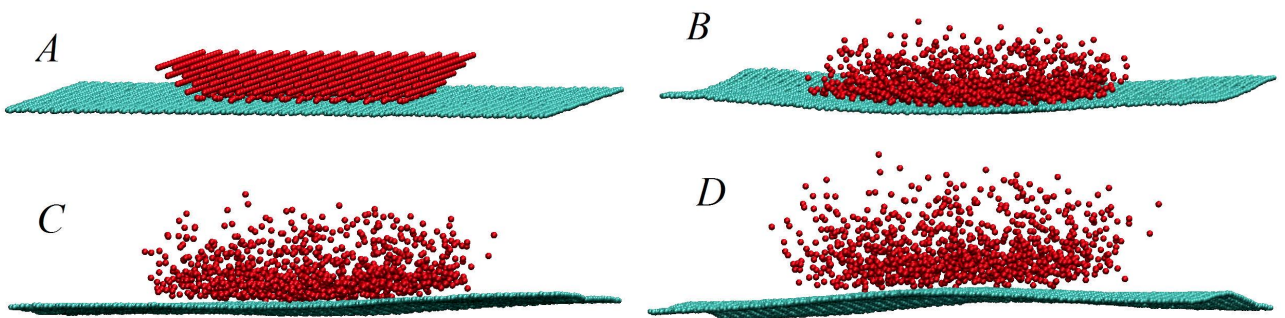


Рис. 4.13. Мгновенные снимки системы, отвечающие отмеченным на рис. 4.12 точкам

Подобным же образом можно объяснить графики для остальных значений кинетической энергии пучка, представленных на рис. 4.11. Отметим, что однозначно сравнить результаты данной работы с полученными в [102, 103] не представляется возможным. Это связано с тем, что в [102, 103] вследствие использования потенциала Бреннера для налетающих частиц возможно протекание химических реакций и поглощение изотопов водорода образцом. Указанное происходит в интервале энергий частиц 0.5 – 15 эВ [102]. Для энергий, больших 15 эВ, частицы проникают за пластинку графена, не поглощаясь и не разрушая образец. Более низкие энергии налетающих частиц, при которых разрушается графен, полученные в данной работе, можно объяснить использованием выражения из первой версии потенциала Бреннера для члена кратности  $\bar{b}_{ij}$  связей, что могло привести к более слабым ковалентным связям в образце.

Временные зависимости напряжений  $\sigma^{zz}$  и деформации  $\Delta z$  для  $a = 0.2374$  нм имеют практически такой же вид, и, следовательно, такое же объяснение, что и для  $a = 0.3165$  нм (рис. 4.16). Можно лишь отметить, что большая плотность пучка способствует большему максимальному натяжению пластинки, что видно из графиков для деформации.

На рис. 4.17 даны атомные конфигурации системы для  $a = 0.2374$  нм и  $E = 0.5$  эВ в разные моменты времени. Видно, что как и в предыдущем случае имеет место проникновение частиц за образец до его разрушения. Также можно заметить, что большая плотность пучка приводит к более интенсивному разрушению, что также отражается в выраженных скачках напряжений на соответствующей зависимости (рис. 4.16 слева). Графики зависимостей напряжений  $\sigma^{zz}$  и деформации  $\Delta z$  от времени для  $a = 0.1582$  нм (рис. 4.18) аналогичны предыдущим двум случаям. Видны еще большие скачки напряжений, указывающие на более интенсивное разрушение, что также можно увидеть из рис. 4.19.

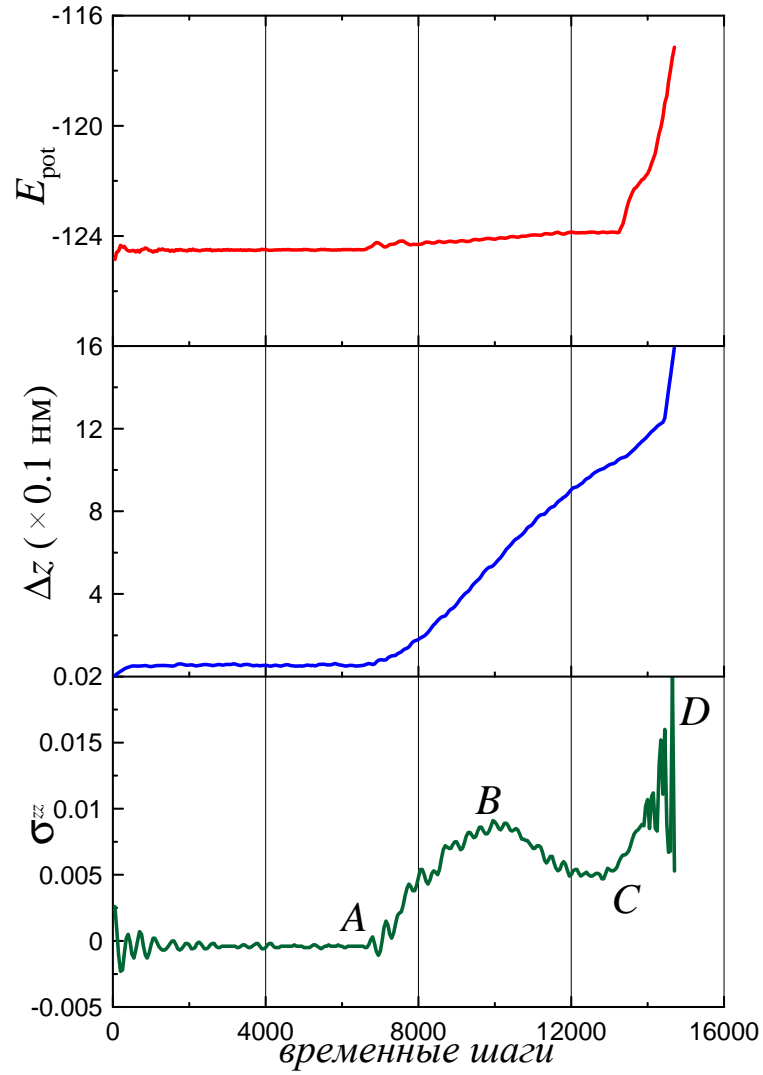


Рис. 4.14. Временные зависимости потенциальной энергии системы (на атом), деформации и напряжений для  $E = 0.5$  эВ и  $a = 0.3165$  нм

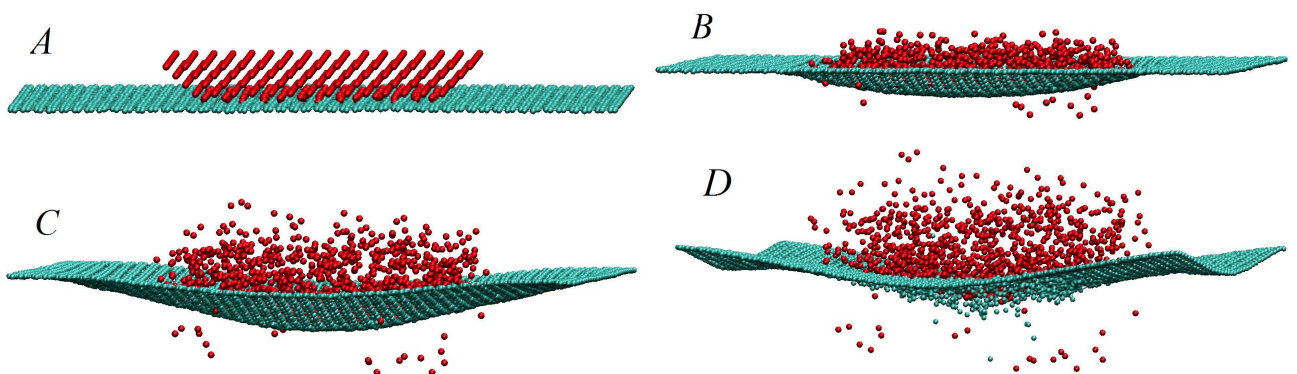


Рис. 4.15. Мгновенные снимки системы, отвечающие отмеченным на рис. 4.14 точкам

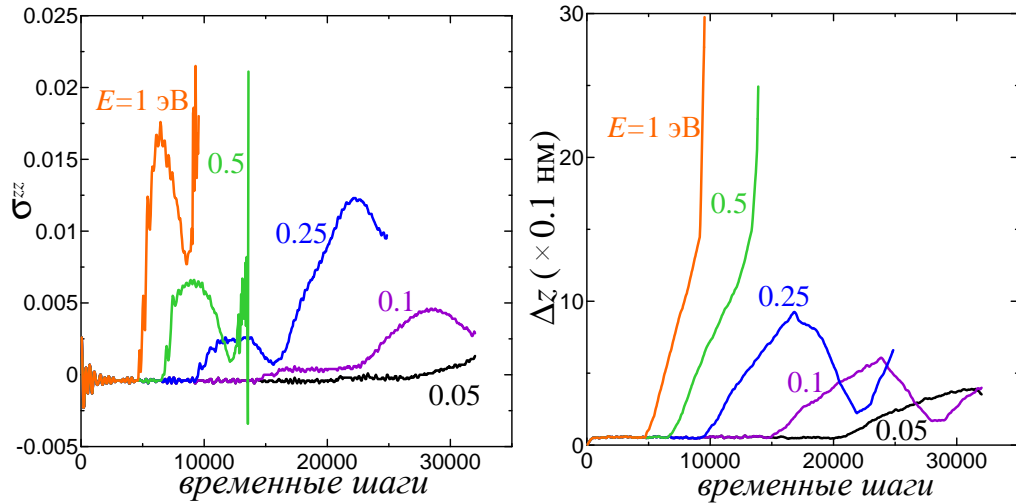


Рис. 4.16. Временные зависимости напряжений (слева) и деформации (справа) графеновой пластинки для  $a = 0.2374$  нм в  $NVE$  условиях

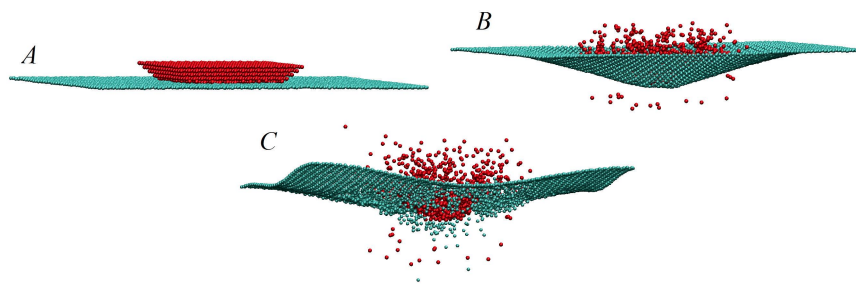


Рис. 4.17. Мгновенные снимки системы для  $E = 0.5$  эВ и  $a = 0.2374$  нм:  $A$  – 6750,  $B$  – 12250,  $C$  – 14450 временных шагов

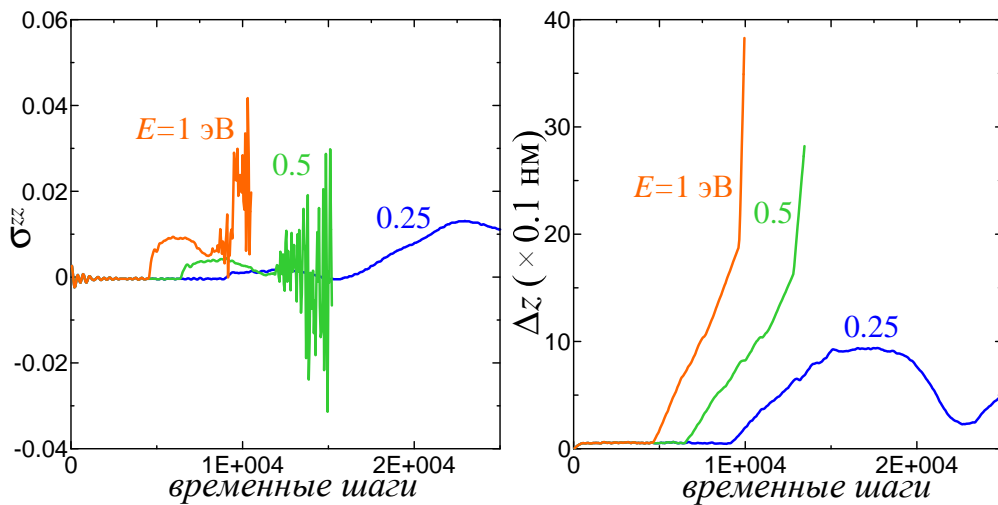


Рис. 4.18. Временные зависимости напряжений (слева) и деформации (справа) графеновой пластинки для  $a = 0.1582$  нм

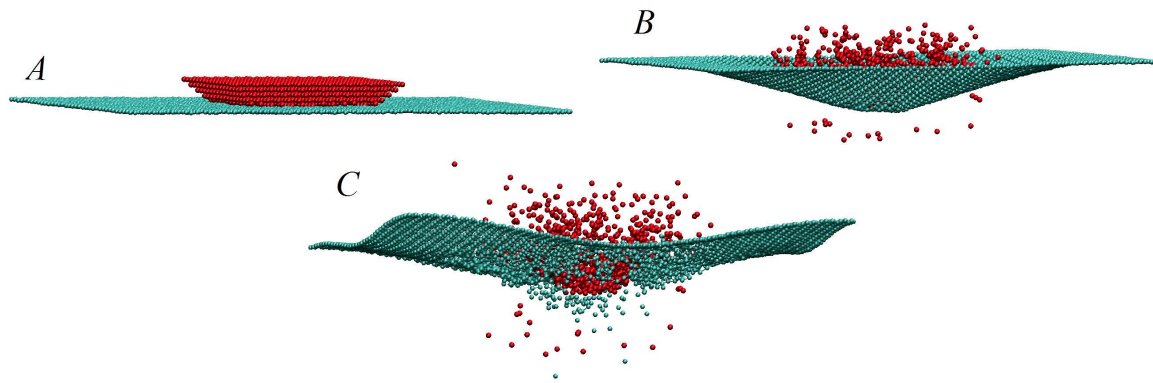


Рис. 4.19. Мгновенные снимки системы для  $E = 0.5$  эВ и  $a = 0.1582$  нм:  $A$  – 6750,  $B$  – 12250,  $C$  – 14450 временных шагов

**Канонический ансамбль.** До сих пор рассматривались условия микроканонического статистического ансамбля, т. е. фиксированными были полная энергия системы  $E_{\text{tot}}$ , объем  $V$  и число частиц  $N$ . На практике система фактически всегда является незамкнутой, и имеется отвод тепла из нее. Охлаждение в нашем случае усиливается малой толщиной объекта [37]. Для учета указанных фактов было проведено несколько компьютерных экспериментов, в которых охлаждение пластинки графена обеспечивалось использованием термостата Берендсена.

Временные зависимости напряжений и деформации при  $E = 0.5$  эВ (для  $E = 1$  эВ получились аналогичные результаты, которые здесь не приводятся), представленные на рис. 4.20, имеют качественно одинаковый вид для всех трех значений плотности частиц в пучке.

Наличие термостата обуславливает то, что для энергии, при которой происходила деструкция образца в условиях микроканонического ансамбля, теперь имеет место упругое рассеяние частиц, что также можно видеть из рис. 4.21, где представлены мгновенные снимки системы для  $a = 0.3165$  нм. Отсутствие разрушения образца также отражается формой кривых, которая для напряжений имеет два максимума, а для деформаций – один, что аналогично рассмотренному в предыдущем подпункте случаю малых энергий частиц. Поэтому объяснение поведения системы также аналогично рассмотренному выше.

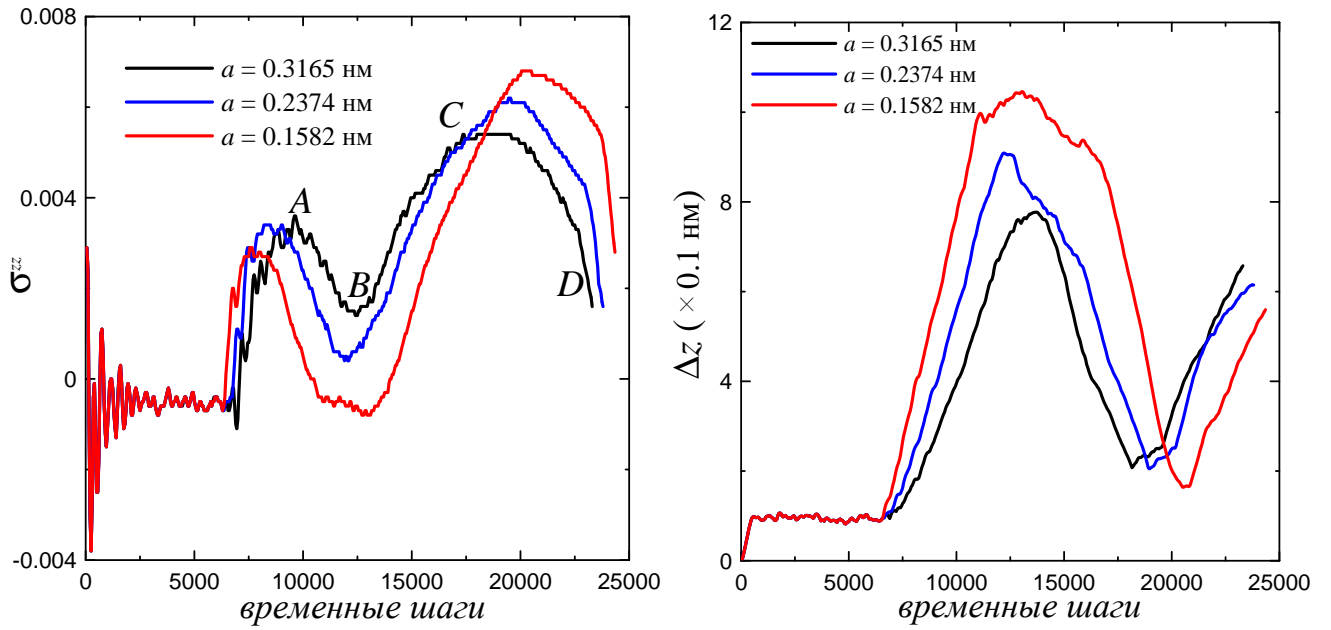


Рис. 4.20. Временные зависимости напряжений (слева) и деформации (справа) графеновой пластинки при энергии частиц  $E = 0.5$  эВ для различных плотностей пучка в условиях канонического ансамбля

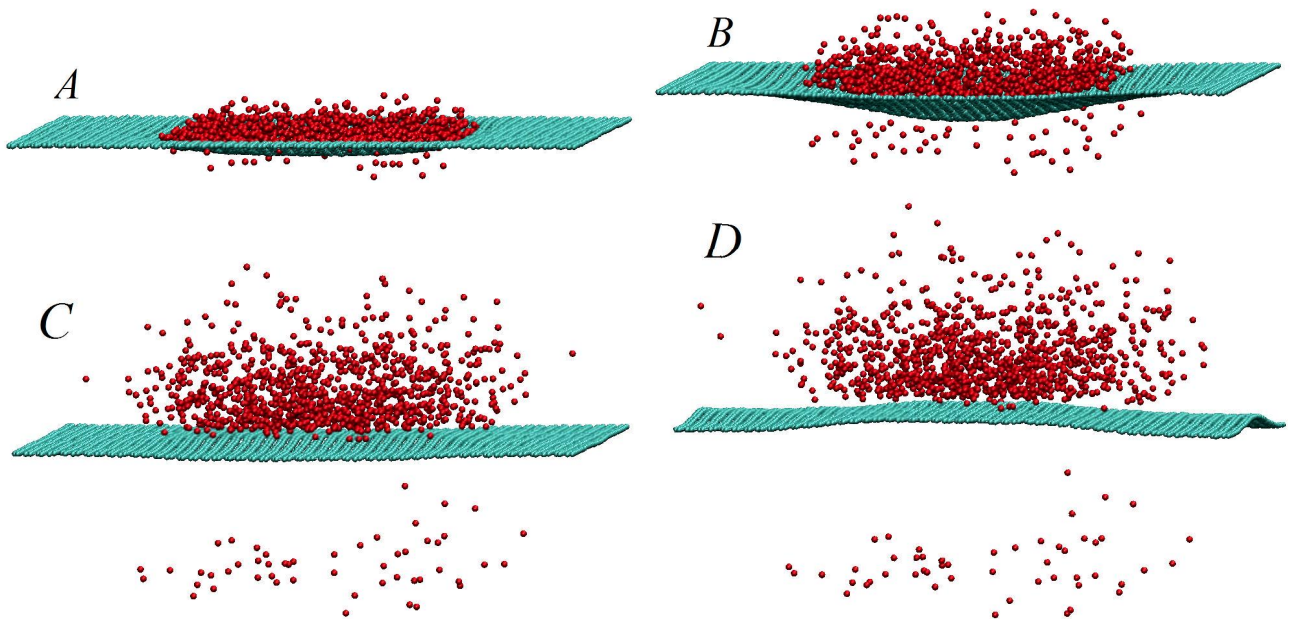


Рис. 4.21. Мгновенные снимки системы, отвечающие отмеченным на рис. 4.20 точкам

Кратко проанализируем поведение системы для различных плотностей частиц в пучке. Увеличение плотности частиц (или уменьшение  $a$ ) обуславливает сужение первого максимума напряжений, уменьшение его высоты и углубление минимума, следующего за ним. Для меньших  $a$  наблюдается более высокий второй максимум напряжений, что указывает на увеличение напряжений с повышением плотности частиц. При этом имеет место большее “продавливание” образца, что проявляется в увеличении максимальной деформации с уменьшением  $a$  на рис. 4.20 справа.

Таким образом, соединение графеновой пластинки с термостатом способствует тому, что образец начинает выдерживать более высокие энергии пучка, не разрушаясь. Другими словами, отвод тепла смещает величину энергии, при которой разрушается образец, в сторону больших значений.

#### **Выводы к разделу 4**

1. Используя атомистический подход, выявлена неоднородная, в частности пилообразная форма силы трения, действующей на металлические наночастицы, адсорбированные на графене. Показано, что для температуры 300 К диффузия никелевых nanoостровков рассмотренных размеров не наблюдается, тем не менее зависимость диффузии от температуры может быть очень быстрой.

2. Усредненное по времени значение силы трения возрастает приблизительно линейно с площадью контакта для серебра. Для Ni НЧ существует большой разброс данных. Полученный угол наклона линейной аппроксимации для Ag равен  $1.21 \text{ пН/нм}^2$ , что близко к экспериментальному значению для больших Sb наночастиц. Рассчитанные значения сдвигового напряжения также соответствуют значениям, полученным в экспериментах для более крупных наночастиц. Несмотря на условия ультравысокого вакуума, вычисления не показали режимы с исчезающим трением в отличие от экспериментов [42].

3. Обнаружено, что форма и среднее значение силы трения зависят от типа материала nanoостровка, и эти результаты обсуждены в контексте особенностей



структуры нанокластеров и динамического поведения графена. Адгезия и, следовательно, трение маленьких НЧ может зависеть не только от площади контакта, но также от локальной структуры материала, в частности, в направлении, нормальном к поверхности. Для малых НЧ измеренная с помощью АСМ зонда форма наноостровка может не быть надежным источником для определения площади контакта, поскольку может существовать значительное отклонение вследствие поверхностных деформаций и эффектов смачивания.

4. Моделирование методом МД облучения графеновой пластинки потоком атомов углерода показало, что в условиях микроканонического ансамбля существует значение энергии частиц, равное приблизительно 0.5 эВ, превышение которого вызывает разрушение образца, проявляющееся в скачках напряжений и в резком возрастании деформации и потенциальной энергии системы. Для больших плотностей частиц в пучке наблюдается более интенсивное разрушение.

5. Временные зависимости напряжений и деформаций в *NVE* условиях при низких энергиях имеют качественно одинаковый вид для всех плотностей пучка. Количественно большие плотности обуславливают большую деформацию образца. Отвод тепла из системы вызывает смещение в сторону больших значений величины энергии пучка, при которой происходит разрушение образца. Плотность пучка при наличии термостата качественно не влияет на вид временных зависимостей напряжений и деформации.

## ВЫВОДЫ

В диссертационной работе построены атомистические модели наноразмерных систем, содержащих поверхности различных аллотропных форм углерода. В рамках единого подхода, основанного на методе классической молекулярной динамики, изучены структурные и трибологические свойства упомянутых объектов. Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. Ультратонкая пленка воды, сжатая между абсолютно жесткими алмазными поверхностями, проявляет общие свойства граничных пленок жидкостей как для атомарно-гладких пластин, так и при наличии периодического атомарного рельефа. При нагрузках, превышающих 430 МПа, и температуре 298 К обнаружено существование твердоподобного состояния пленки, выраженного в малых значениях коэффициента диффузии молекул воды и в присутствии их упорядоченных конфигураций. В пленке толщиной два молекулярных диаметра наблюдается образование слоев и упорядочение в горизонтальной плоскости. Периодический атомарный рельеф разрушает как вертикальное, так и горизонтальное упорядочение молекул в пленках толщиной два молекулярных диаметра. Зависимости среднего по времени значения силы трения от нагрузки качественно совпадают с экспериментально полученными для сферических молекул. В частности, при нагрузках, меньших приблизительно 4 ГПа, имеет место первый закон Амонтона. Наличие периодического атомарного рельефа качественно не изменяет вид указанных зависимостей.

2. Методом МД изучено взаимодействие графитового образца с адгезивным жестким нановыступом. Получены зависимости нормальной силы, действующей на зонд, от расстояния до образца, дающие возможность непосредственного сравнения с экспериментами. Образование контакта между зондом и поверхностью происходит вследствие явления “прыжка для контакта”. При температуре 298 К и энергии  $\varepsilon$  взаимодействия зонд–поверхность, большей или равной 1 эВ на атом, наблюдается индуцированное адгезией смачивание зонда атомами угле-

рода. Работа сил адгезии выражена в гистерезисе зависимостей нормальной силы, действующей на нановыступ, от расстояния. Показано, что для рассмотренной геометрии системы расслоение образца происходит для значений  $\varepsilon$ , больших или равных 0.5 эВ на атом, когда постоянная решетки  $a$  зонда равна 0.3165 нм. Показано, что нановыступ “теряет” слой графена, когда  $\varepsilon = 0.25$  эВ и  $\varepsilon = 0.1$  эВ при  $a = 0.3165$  нм и  $a = 0.1583$  нм соответственно.

3. В рамках построенной модели показано, что включение в энергию связи слоев графита анизотропного вклада, учитывающего перекрытие электронных волновых функций атомов углерода, качественно изменяет кинетику раскалывания при низких температурах. Для значения постоянной решетки нановыступа  $a = 0.3165$  нм и энергии взаимодействия зонд–поверхность 0.5 эВ на атом при учете указанного вклада показано отсутствие расслоения для температур ниже 8 К. При наличии только лишь ВДВ взаимодействия установлено, что верхний слой графена изолируется во всем диапазоне рассмотренных температур от 298 К до 2 К. Аналитические оценки, проведенные для качественного объяснения наблюдаемого поведения, показывают, что его причинами являются быстрое изменение с температурой величины анизотропного вклада и особенности выбранной геометрии системы. Результаты вычислений указывают на необходимость экспериментальной проверки роли перекрытия орбиталей в связывании слоев графита. Разработанная модель представляет эскиз для экспериментальной установки, которая может быть основана на методе электростатического расслоения [93].

4. Методом МД установлено, что трибологические свойства металлических НЧ, адсорбированных на графене, значительно определяются типом материала НЧ. Обнаруженная неоднородная форма зависимостей силы трения от времени и латеральной координаты центра масс НЧ является случайной и пилообразной для Ag и Ni НЧ соответственно. Данное поведение объясняется практически одинаковыми значениями расстояния между ближайшими соседями в Ni и постоянной решетки графена, что приводит к локальной соизмеримости контактирующих поверхностей. Показано, что среднее по времени значение силы тре-

ния возрастает приблизительно линейно с площадью контакта для Ag НЧ. Полученный угол наклона линейной аппроксимации для Ag равен  $1.21 \text{ пН/нм}^2$ , что с точностью 15 % соответствует экспериментальным данным для Sb НЧ.

5. Облучение пластинки графена в условиях микроканонического ансамбля потоком атомов углерода с энергиями, большими или равными 0.5 эВ, приводит к разрушению образца, проявляющемуся в скачках напряжений и резком возрастании деформации и потенциальной энергии системы. Показано, что при отсутствии отвода тепла из системы влияние плотности пучка при энергиях частиц, превышающих 0.5 эВ, сводится к более интенсивному разрушению образца. Наличие термостата смещает величину энергии, при которой разрушается образец, в сторону бóльших значений.

## ПРИМЕЧАНИЯ

Считаю приятной своей обязанностью выразить искреннюю благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., доценту Хоменку Алексею Виталиевичу за руководство, постоянную поддержку и интерес к моей работе. Хочу поблагодарить д.ф.-м.н. Погребняка Александра Дмитриевича за помощь на последнем этапе работы, к.ф.-м.н. Ляшенка Якова за рецензирование диссертации, а также д.ф.-м.н. Филиппова Александра Эльвиновича, Лазарева Николая Павловича и Бо Перссона за обсуждение результатов работы и ценные замечания.

Автор благодарен коллективам кафедр моделирования сложных систем и наноэлектроники Сумского государственного университета за дружескую поддержку и активное обсуждение результатов диссертационной работы на научных семинарах.

## Приложение А

### Алгоритм расчета взаимодействий в графитовых системах

Наличие короткодействующих и далекодействующего взаимодействий в графитовых системах представляет определенную трудность для оптимальной реализации кода. Это обусловлено тем, что в данном случае для каждого типа взаимодействий требуется свой радиус отсечки. Поэтому при использовании метода ячеек необходимы ячейки различного размера. Кроме того, присутствие нормалей в RDP потенциале делает его по существу многочастичным и усложняет процедуру расчета взаимодействий. Указанные факторы обуславливают необходимость разработки специального алгоритма для расчетов взаимодействий [35]. Здесь предлагается один из вариантов алгоритма, в котором используются ячейки двух размеров: с ребром 0.2 нм для потенциала Бреннера и для расчета нормалей, а также с длиной ребра  $d$ , определяемой по формуле

$$d = \sqrt{r_c^2 - z_0^2}, \quad (\text{A.1})$$

где  $z_0 = 0.334$  нм — равновесное расстояние между слоями  $\alpha$ -графита,  $r_c = 2.7z_0 = 0.9018$  нм — расстояние отсечки для ВДВ взаимодействия. Будем называть большие ячейки *ячейками Колмогорова*, а мелкие ячейки для расчета нормалей — *ячейками нормалей*. Перед выполнением расчетов необходимы некоторые подготовительные действия, такие как разбиение на ячейки области моделирования, определение истинного числа ячеек Колмогорова (без копий) и ширины ячеек Колмогорова и ячеек нормалей.

Расчет сил, действующих на атомы в графите, состоит в вычислении ковалентных взаимодействий, определяемых потенциалом Бреннера, и ВДВ вклада и вклада от перекрытия орбиталей из RDP потенциала. Расчет ковалентных сил проводится по алгоритму из работы [25] независимо от двух других вкладов. Для последних использовался Алгоритм [35], приводимый ниже.

## Алгоритм.

I Для всех ячеек Колмогорова:

1. получить индекс  $m1$  ячейки Колмогорова;
2. длинный цикл для ячеек столбца, в котором находится ячейка  $m1$ , в плоскости  $xу$ :
  - i) определить индекс  $m2$  соседней ячейки Колмогорова;
  - ii) для каждого атома  $i$  из ячейки  $m1$ :
    - a) определить индекс  $m1Norm$  ячейки нормали для атома  $i$ ;
    - b) длинный цикл для ячейки нормали  $m1Norm$ :
      - получить индекс  $m3$  ячейки нормали;
      - путем перебора каждого атома  $k$  из ячейки  $m3$  найти трех ближайших соседей атома  $i$ ;
      - рассчитать радиус-векторы от атома  $i$  к трем ближайшим соседям, и соответствующие нормированные векторные произведения. Найти их среднее значение — это искомая нормаль  $\mathbf{n}_i$ ;
    - b) конец;
  - c) для каждого атома  $j$  из ячейки  $m2$ :
    - 1) определить расстояние  $r_{ij}$ ;
    - 2) если атомы  $i$  и  $j$  из различных слоев, то:
      - A) определить индекс  $m2Norm$  ячейки нормали атома  $j$ ;
      - B) длинный цикл для ячейки нормали  $m2Norm$ :
        - получить индекс  $m3$  ячейки нормали;
        - путем перебора каждого атома  $k$  из ячейки  $m3$  найти трех ближайших соседей атома  $j$ ;

- рассчитать радиус-векторы от атома  $j$  к трем ближайшим соседям, и соответствующие нормированные векторные произведения. Найти их среднее значение — это искомая нормаль  $\mathbf{n}_j$ ;

В) конец;

С) определить относительные положения слоев и соответствующие направления нормалей;

Д) рассчитать энергию связи слоев и силы по формулам (3.8), (3.9);

2) конец;

с) конец;

ii) конец;

2. конец длинного цикла по ячейкам столбца;

I конец цикла по всем ячейкам Колмогорова.

Отметим, что данный алгоритм можно использовать как для последовательных вычислений, так и для параллельных, поскольку он не включает явной передачи данных между процессорами. Все коммуникации происходят за циклом расчета сил (перед ним и после него). В случае параллельного кода стоит обратить внимание на обработку периодических граничных условий. Более подробное обсуждение этого вопроса и пример кода можно найти в [21].



## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Bhushan B. Nanotribology: friction, wear and lubrication at the atomic scale / B. Bhushan, J.N. Israelachvili, U. Landman // Nature. – 1995. – Vol. 373. – P. 607 – 616.
2. Persson B.N.J. Sliding friction / B.N.J. Persson // Surf. Sci. Rep. – 1999. – Vol. 33. – P. 83 – 119.
3. Persson B.N.J. Sliding friction. Physical principles and applications / Persson B.N.J. – Berlin: Springer-Verlag, 2000. – 515 p.
4. Bhushan B. Nanotribology and nanomechanics / Bhushan B. – Berlin: Springer-Verlag, 2005. – 1148 p.
5. Dienwiebel M. Atomic-scale friction and superlubricity studied using high-resolution frictional force microscopy: PhD thesis / M. Dienwiebel. – The Netherlands, Leiden University, 2003. – 155 p.
6. Дедков Г.В. Нанотрибология: экспериментальные факты и теоретические модели / Г.В. Дедков // УФН. – 2000. – Т. 170, № 6. – С. 585 – 618.
7. Braun O.M. Nanotribology: Microscopic mechanisms of friction / O.M. Braun, A.G. Naumovets // Surf. Sci. Rep. – 2006. – Vol. 60. – P. 79 – 158.
8. The nonlinear nature of friction / M. Urbakh, J. Klafter, D. Gourdon, J.N. Israelachvili // Nature. – 2004. – Vol. 430. – P. 525 – 528.
9. Gnecco E. Fundamentals of friction and wear on the nanoscale / E. Gnecco, E. Meyer. – Berlin: Springer-Verlag, 2007. – 714 p.
10. Urbakh M. The renaissance of friction / M. Urbakh, E. Meyer // Nature Mat. – 2010. – Vol. 9. – P. 8 – 10.
11. Mate C.M. Force microscopy studies of the molecular origins of friction and lubrication / C.M. Mate // IBM J. Res. Dev. – 1995. – Vol. 39, № 6. – P. 617 – 627.

12. Superlubricity of graphite / M. Dienwiebel, G.S. Verhoeven, N. Pradeep [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – Vol. 92, № 12. – P. 126101 (4).
13. Yen B.K. Origin of low-friction behavior in graphite investigated by surface x-ray diffraction / B.K. Yen, B.E. Schwickert, M.F. Toney // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 84, № 23. – P. 4702 (3).
14. Elastic and frictional properties of graphene / C. Lee, X. Wei, Q. Li [et al.] // *Phys. Stat. Sol. B.* – 2009. – Vol. 246, № 11–12. – P. 2562 – 2567.
15. Frictional characteristics of atomically thin sheets / C. Lee, Q. Li, W. Kalb [et al.] // *Science.* – 2010. – Vol. 328. – P. 76 – 80.
16. Atomic-scale control of friction by actuation of nanometer-sized contacts / A. Socoliuc, E. Gnecco, S. Maier [et al.] // *Science.* – 2006. – Vol. 313. – P. 207 – 210.
17. Gnecco E. A gentle jackhammer / E. Gnecco // *Nature.* – 2009. – Vol. 461. – P. 178 – 179.
18. Probe-based ultrahigh-density storage technology / A. Pantazi, A. Sebastian, T.A. Antonakopoulos [et al.] // *IBM J. Res. Dev.* – 2008. – Vol. 52. – P. 493 – 511.
19. Allen M.P. Computer simulation of liquids / M.P. Allen, D.J. Tildesley. – Oxford: Clarendon Press, 1987. – 385 p.
20. Frenkel D. Understanding molecular simulation // D. Frenkel, B. Smit. – London: Academic Press, 2002. – 638 p.
21. Rapaport D.C. The art of molecular dynamics simulation / Rapaport D.C. – Cambridge: Cambridge University Press, 2004. – 549 p.
22. Griebel M. Numerical simulation in molecular dynamics / Griebel M., Knapek S., Zumbusch G. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2007. – 470 p.
23. Verlet L. Computer “experiments” on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules / L. Verlet // *Phys. Rev.* – 1967. – Vol. 159. – P. 98 – 103.
24. Improved neighbor list algorithm in molecular simulations using cell decomposi-

- tion and data sorting method / Z. Yao, J. Wang, G. Liu, M. Cheng // *Comp. Phys. Comm.* – 2004. – Vol. 161. – P. 27 – 35.
25. Molecular dynamics on parallel computers / [Esser R., Grassberger P., Grotendorst J., Lewerenz M.]. – NIC, Jülich: World Scientific, 1999. – 369 p.
26. Electric field effect in atomically thin carbon films / K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov [et al.] // *Science*. – 2004. – Vol. 306. – P. 666 – 669.
27. Khomenko A.V. Molecular dynamics simulations of ultrathin water film confined between flat diamond plates / A.V. Khomenko, N.V. Prodanov // *Condens. Matt. Phys.* – 2008. – Vol. 11, № 4 (56). – P. 615 – 626.
28. Хоменко А.В. Влияние шероховатости алмазных поверхностей на поведение ультратонкой пленки воды, заключенной между ними / А.В. Хоменко, Н.В. Проданов // *ФТВД*. – 2009. – Т. 19, № 1. – С. 123 – 133.
29. Хоменко А.В. Численное исследование облучения пластинки графена пучком атомов углерода / А.В. Хоменко, Н.В. Проданов, Ю.В. Щербак // *ЖНЭФ*. – 2009. – Т. 1, № 2. – С. 76 – 88.
30. Khomenko A.V. Molecular dynamics of cleavage and flake formation during the interaction of a graphite surface with a rigid nanoasperity / A.V. Khomenko, N.V. Prodanov // *Carbon*. – 2010. – Vol. 48. – P. 1234 – 1243.
31. Prodanov N.V. Computational investigation of the temperature influence on the cleavage of a graphite surface / N.V. Prodanov, A.V. Khomenko // *Surf. Sci.* – 2010. – Vol. 604. – P. 730 – 740.
32. Khomenko A.V. Molecular dynamics of graphene preparation by mechanical exfoliation of a graphite surface / A.V. Khomenko, N.V. Prodanov // *Functional Materials*. – 2010. – Vol. 17, № 2. – P. 230 – 237.
33. Khomenko A.V. Study of friction of Ag and Ni nanoparticles: an atomistic approach / A.V. Khomenko, N.V. Prodanov // *J. Phys. Chem. C*. – 2010. – Vol. 114. – P. 19958 – 19965.
34. Khomenko A.V. Molecular dynamics simulation of friction of Nickel and Silver nanoparticles / A.V. Khomenko, N.V. Prodanov // *II Всероссийская*

научно-инновационная молодежная конференция (с международным участием) “Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент”, 27-29 октября 2010 г.: сборн. материалов. – Тамбов: Изд-во ИП Чеснокова А.В., 2010. – С. 172 – 174.

35. Хоменко А.В. Алгоритм для реалистичного моделирования графитовых систем / А.В. Хоменко, Н.В. Проданов // ЖНЭФ. – 2011. – Т. 3, № 2. – С. 36 – 47.
36. Johnson K.L. Contact mechanics / Johnson K.L. – Cambridge: Cambridge University Press, 1985. – 460 p.
37. Feynman R.P. There's plenty of room at the bottom / R.P. Feynman // Eng. Sci. – 1960. – Vol. 23, № 5. – P. 22 – 34.
38. Bhushan B. Springer handbook of nanotechnology / Bhushan B. – Berlin: Springer-Verlag, 2003. – 1222 p.
39. Persson B.N.J. Contact mechanics for randomly rough surfaces / B.N.J. Persson // Surf. Sci. Rep. – 2006. – Vol. 61. – P. 201 – 227.
40. Binnig G. Atomic force microscope / G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber // Phys. Rev. Lett. – 1986. – Vol. 56. – P. 930 – 933.
41. Atomic-scale friction of a tungsten tip on a graphite surface / C.M. Mate, G.M. McClelland, R. Erlandsson, S. Chiang // Phys. Rev. Lett. – 1987. – Vol. 59. – P. 1942 – 1945.
42. Frictional duality observed during nanoparticle sliding // D. Dietzel, C. Ritter, T. Mönninghoff [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 2008. – Vol. 101. – P. 125505 (4).
43. Transition from static to kinetic friction of metallic nanoparticles / D. Dietzel, M. Feldmann, H. Fuchs [et al.] // Appl. Phys. Lett. – 2009. – Vol. 95. – P. 053104 (3).
44. Schirmeisen A. Measuring the friction of nanoparticles: a new route towards a better understanding of nanoscale friction / A. Schirmeisen, U.D. Schwarz // Chem. Phys. Chem. – 2009. – Vol. 10. – P. 2373 – 2382.
45. Controlling single cluster dynamics at the nanoscale / G. Paolicelli, M. Rovatti,

- A. Vanossi, S. Valeri // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – Vol. 95. – P. 143121 (3).
46. Frictional duality of metallic nanoparticles: Influence of particle morphology, orientation, and air exposure / D. Dietzel, T. Mönninghoff, C. Herding [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2010. – Vol. 82. – 035401 (9).
47. Quantifying pathways and friction of nanoparticles during controlled manipulation by contact-mode atomic force microscopy / D. Dietzel, M. Feldmann, C. Herding [et al.] // *Tribol. Lett.* – 2010. – Vol. 39. – P. 273 – 281.
48. Sliding onset of nanoclusters: a new AFM-based approach / M. Rovatti, G. Paolicelli, A. Vanossi, S. Valeri // *Meccanica.* – 2011. – Vol. 46, № 3. – P. 597 – 607.
49. Understanding frictional duality and bi-duality: Sb-nanoparticles on HOPG / J. Brndiar, R. Turanský, D. Dietzel [et al.] // *Nanotechnol.* – 2011. – Vol. 22. – P. 085704 (5).
50. Liquid to solidlike transitions of molecularly thin films under shear / M.L. Gee, P.M. McGuiggan, J.N. Israelachvili, A.M. Homola // *J. Chem. Phys.* – 1990. – Vol. 93, № 3. – P. 1895 – 1906.
51. Israelachvili J. Adhesion forces between surfaces in liquids and condensable vapours / J. Israelachvili // *Surf. Sci. Rep.* – 1992. – Vol. 14, № 3. – P. 109 – 159.
52. Israelachvili J.N. Intermolecular and surface forces / Israelachvili J.N. – London: Academic Press, 1998. – 450 p.
53. Geim A.K. Graphene: status and prospects / A.K. Geim // *Science.* – 2009. – Vol. 324. – P. 1530 – 1534.
54. Friction and dissipation in epitaxial graphene films / T. Filleter, J.L. McChesney, A. Bostwick [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. – Vol. 102. – P. 86102 (4).
55. Ruan. J. Atomic-scale and microscale friction of graphite and diamond using friction force microscopy / J. Ruan, B. Bhushan // *J. Appl. Phys.* – 1994. – Vol. 76. – P. 5022 – 5035.
56. Carlson J.M. Constitutive relation for the friction between lubricated surfaces /

- J.M. Carlson, A.A. Batista // *Phys. Rev. E.* – 1996. – Vol. 53, № 4. – P. 4153 – 4165.
57. Попов В.Л. Термодинамика и кинетика плавления сдвигом тонкого слоя смазки, заключенного между твердыми телами / В.Л. Попов // *ЖТФ.* – 2001. – Т. 71, № 5. – С. 100 – 110.
58. Aranson I.S. Stick-slip friction and nucleation dynamics of ultrathin liquid films / I.S. Aranson, L.S. Tsimring, V.M. Vinokur // *Phys. Rev. B.* – 2002. – Vol. 65, № 12. – P. 125402 (7).
59. Khomenko A.V. Solid-liquid transition of ultrathin lubricant film / A.V. Khomenko, O.V. Yushchenko // *Phys. Rev. E.* – 2003. – Vol. 68, № 3. – P. 036110 (6).
60. Ляшенко Я.А. Феноменологическая теория плавления тонкой пленки смазки между двумя атомарно-гладкими твердыми поверхностями / Я.А. Ляшенко, А.В. Хоменко, Л.С. Метлов // *ЖТФ.* – 2010. – Т. 80, № 8. – С. 120 – 126.
61. Lyashenko I.A. Thermodynamics and kinetics of boundary friction / I.A. Lyashenko, A.V. Khomenko, L.S. Metlov // *Tribol. Int.* – 2011. – Vol. 44. – P. 476 – 482.
62. Filippov A.E. Mechanism of wear and ripple formation induced by the mechanical action of an atomic force microscope tip / A.E. Filippov, V.L. Popov, M. Urbakh // *Phys. Rev. Lett.* – 2011. – Vol. 106. – P. 025502 (4).
63. Bhushan B. Handbook of modern tribology / Bhushan B. – Boca Raton: CRC Press, 2000. – 1454 p.
64. Yoshizawa H. Fundamental mechanisms of interfacial friction. 2. Stick-slip friction of spherical and chain molecules / H. Yoshizawa, J. Israelachvili // *J. Phys. Chem.* – 1993. – Vol. 97, № 43. – P. 11300 – 11313.
65. Gao J. Structure and solvation forces in confined films: Linear and branched alkanes / J. Gao, W.D. Luedtke, U. Landman // *J. Chem. Phys.* – 1997. – Vol. 106, № 10. – P. 4309 – 4318.
66. Gao J. Origins of solvation forces in confined films / J. Gao, W.D. Luedtke,

- U. Landman // J. Phys. Chem. – 1997. – Vol. 101. – P. 4013 – 4023.
67. Frictional forces and Amontons' law: from the molecular to the macroscopic scale / J. Gao, W.D. Luedtke, D. Gourdon [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2004. – Vol. 108. – P. 3480 – 3485.
68. Thompson P.A. Origin of stick-slip motion in boundary lubrication / P.A. Thompson, M.O. Robbins // Science. – 1990. – Vol. 250, № 4982. – P. 792 – 794.
69. Thompson P.A. Phase transitions and universal dynamics in confined fluids // P.A. Thompson, G.S. Grest, M.O. Robbins // Phys. Rev. Lett. – 1992. – Vol. 68, № 23. – P. 3448 – 3451.
70. Samoilov V.N. The effect of surface roughness on the adhesion of solid surfaces for systems with and without liquid lubricant / V.N. Samoilov, I.M. Sivebaek, B.N.J. Persson // J. Chem. Phys. – 2004. – Vol. 121, № 19. – P. 9639 – 9647.
71. Ball P. Water as an active constituent in cell biology / P. Ball // Chem. Rev. – 2008. – Vol. 108, № 1. – P. 74 – 108.
72. Water in channel-like cavities: structure and dynamics / M.S.P. Sansom, I.D. Kerr, J. Breed, R. Sankararamakrishnan // Biophys. J. – 1996. – Vol. 70. – P. 693 – 702.
73. Gallo P. Layer analysis of the structure of water confined in vycor glass // P. Gallo, M.A. Ricci, M. Rovere // J. Chem. Phys. – 2002. – Vol. 116, № 1. – P. 342 – 346.
74. Gallo P. Anomalous dynamics of confined water at low hydration / P. Gallo, M. Rovere // J. Phys.: Condens. Matt. – 2003. – Vol. 15. – P. 7625 – 7633.
75. Patsahan T. Computer simulation study of the diffusion of water molecules confined in silica gel / T. Patsahan, M. Holovko // Condens. Matt. Phys. – 2004. – Vol. 7, № 1 (37). – P. 3 – 13.
76. Spohr E. Adsorption of water molecules in slit pores / E. Spohr, A. Trokhymchuk, D. Henderson // J. Electroanalytical Chem. – 1998. – Vol. 450. – P. 281 – 287.

77. Dynamics of water confined in the interdomain region of a multidomain protein / L. Hua, X. Huang, R. Zhou, B.J. Berne // *J. Phys. Chem. B.* – 2006. – Vol. 110. – P. 3704 – 3711.
78. Nanotribology of water confined between hydrophilic alkylsilane self-assembled monolayers / C.D. Lorenz, M. Chandross, J.M.D. Lane, G.S. Grest // *Modell. Sim. Mater. Sci. Eng.* – 2010. – Vol. 18. – P. 034005 (13).
79. Ruan J.A. Frictional behavior of highly oriented pyrolytic graphite / J.A. Ruan, B. Bhushan // *J. Appl. Phys.* – 1994. – Vol. 76, № 12. – P. 8117 – 8120.
80. Gearlike rolling motion mediated by commensurate contact: Carbon nanotubes on HOPG / M.R. Falvo, J. Steele, R.M. II Taylor, R. Superfine // *Phys. Rev. B.* – 2000. – Vol. 62, № 16. – P. R10665 – R10667.
81. Hölscher H. Friction at atomic-scale surface steps: experiment and theory // H. Hölscher, D. Ebeling, U.D. Schwarz // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – Vol. 101. – P. 246105 (4).
82. Mate C.M. On the road to an atomic- and molecular-level understanding of friction / C.M. Mate // *MRS Bull.* – 2002. – Vol. 27, № 12. – P. 967 – 971.
83. Verhoeven G.S. Model calculations of superlubricity of graphite / G.S. Verhoeven, M. Dienwiebel, J.W.M. Frenken // *Phys. Rev. B.* – 2004. – Vol. 70. – P. 165418 (10).
84. Geim A.K. The rise of graphene / A.K. Geim, K.S. Novoselov // *Nature Mater.* – 2007. – Vol. 6. – P. 183 – 191.
85. The electronic properties of graphene / A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres [et al.] // *Rev. Mod. Phys.* – 2009. – Vol. 81. – P. 109 – 162.
86. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene / K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov [et al.] // *Nature.* – 2005. – Vol. 438. – P. 197 – 200.
87. Breakdown of the adiabatic Born–Oppenheimer approximation in graphene / S. Pisana, M. Lazzeri, C. Casiraghi [et al.] // *Nature Mater.* – 2007. – Vol. 6. – P. 198 – 201.
88. Room-temperature quantum hall effect in graphene / K.S. Novoselov, Z. Jiang,



- Y. Zhang [et al.] // *Science*. – 2007. – Vol. 315. – P. 1379.
89. Anomalies in thickness measurements of graphene and few layer graphite crystals by tapping mode atomic force microscopy / P. Nemes-Incze, Z. Osváth, K. Kamarás, L.P. Biró // *Carbon*. – 2008. – Vol. 46. – P. 1435 – 1442.
90. Control of graphene's properties by reversible hydrogenation: evidence for graphane / D.C. Elias, R.R. Nair, T.M.G. Mohiuddin [et al.] // *Science*. – 2009. – Vol. 323. – P. 610 – 613.
91. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite / Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya [et al.] // *Nature Nanotech.* – 2008. – Vol. 3. – P. 563 – 568.
92. Solvothermal-assisted exfoliation process to produce graphene with high yield and high quality / W. Qian, R. Hao, Y. Hou [et al.] // *Nano Res.* – 2009. – Vol. 2. – P. 706 – 712.
93. Electrostatic force assisted exfoliation of prepatterned few-layer graphenes into device sites / X. Liang, A.S.P. Chang, Y. Zhang [et al.] // *Nano Lett.* – 2009. – Vol. 9, № 1. – P. 467 – 472.
94. Torque and twist against superlubricity / A.E. Filippov, M. Dienwiebel, J.W.M. Frenken [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – Vol. 100, № 4. – P. 046102 (4).
95. Matsushita K. Atomic scale friction between clean graphite surfaces / K. Matsushita, H. Matsukawa, N. Sasaki // *Sol. State Comm.* – 2005. – Vol. 136, № 1. – P. 51 – 55.
96. Nanoscale investigation of indentation, adhesion and fracture of diamond (111) surfaces / J.A. Harrison, C.T. White, R.J. Colton, D.W. Brenner // *Surf. Sci.* – 1992. – Vol. 271. – P. 57 – 67.
97. Nanoindentation of diamond, graphite and fullerene films / A. Richter, R. Ries, R. Smith [et al.] // *Diamond and Related Materials*. – 2000. – Vol. 9. – P. 170 – 184.
98. Formation of  $sp^3$  bonding in nanoindented carbon nanotubes and graphite /

- W. Guo, C.Z. Zhu, T.X. Yu [et al.] // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – Vol. 93. – P. 245502 (4).
99. Yang B. Modeling and analysis of cylindrical nanoindentation of graphite / B. Yang, R.M. Rethinam, S. Mall // *J. Appl. Mech.* – 2009. – Vol. 76. – P. 011010 (7).
100. Free-standing graphene at atomic resolution / M.H. Gass, U. Bangert, A.L. Bleloch [et al.] // *Nature Nanotech.* – 2008. – Vol. 3. – P. 676 – 681.
101. Banhart F. Structural defects in graphene / F. Banhart, J. Kotakoski, A.V. Krashennnikov // *ACS Nano.* – 2011. – Vol. 5, № 1. – P. 26 – 41.
102. Nakamura H. Molecular dynamics simulation of hydrogen isotope injection into graphene / H. Nakamura, A. Takayama, A. Ito // *Contrib. Plasma Phys.* – 2008. – Vol. 48. – P. 265 – 269.
103. Ito A. Hydrogen isotope sputtering of graphite by molecular dynamics simulation / A. Ito, H. Nakamura // *Thin Solid Films.* – 2008. – Vol. 516, № 19. – P. 6553 – 6559.
104. Metlov L.S. Formation of the internal structure of solids under severe load / L.S. Metlov // *Phys. Rev. E.* – 2010. – Vol. 81. – P. 051121 (9).
105. Controlled manipulation of nanoparticles with an atomic force microscope / T. Junno, K. Deppert, L. Montelius, L. Samuelson // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – Vol. 66, № 26. – P. 3627 – 3629.
106. Manipulation of nanoparticles using dynamic force microscopy: simulation and experiments / R. Resch, A. Bugacov, C. Baur [et al.] // *Appl. Phys. A.* – 1998. – Vol. 67. – P. 265 – 267.
107. Nanoparticle manipulation by mechanical pushing: underlying phenomena and real-time monitoring / C. Baur, A. Bugacov, B.E. Koel [et al.] // *Nanotechnology.* – 1998. – Vol. 9. – P. 360 – 364.
108. Manipulation of Ag nanoparticles utilizing noncontact atomic force microscopy / M. Martin, L. Roschier, P. Hakonen [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 1998. – Vol. 73, № 11. – P. 1505 – 1507.

109. Sitti M. Controlled pushing of nanoparticles: Modeling and experiments / M. Sitti, H. Hashimoto //IEEE/ASME Trans. Mechatron. – 2000. – Vol. 5, № 2. – P. 199 – 211.
110. Contact-area dependence of frictional forces: Moving adsorbed antimony nanoparticles / C. Ritter, M. Heyde, B. Stegemann [et al.] // Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 71. – P. 085405 (7).
111. Aruliah D.A. Calculations of the threshold force and threshold power to move adsorbed nanoparticles / D.A. Aruliah, M.H. Müser, U.D. Schwarz // Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 71. – P. 085406 (10).
112. Luedtke W.D. Slip diffusion and Lévy flights of an adsorbed Gold nanocluster / W.D. Luedtke, U. Landman // Phys. Rev. Lett. – 1999. – Vol. 82. – P. 3835 – 3838.
113. Diffusion of gold nanoclusters on graphite / L.J. Lewis, P. Jensen, N. Combe, J.-L. Barrat // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 61, № 23. – P. 16084 – 16090.
114. Diffusion of gold clusters on defective graphite surfaces / B. Yoon, W.D. Luedtke, J. Gao, U. Landman, // J. Phys. Chem. B. – 2003. – Vol. 107. – P. 5882 – 5891.
115. Ballistic nanofriction / R. Guerra, U. Tartaglino, A. Vanossi, E. Tosatti // Nature Materials. – 2010. – Vol. 9. – P. 634 – 637.
116. Understanding and controlled growth of Silver nanoparticles using oxidized *N*-methyl-pyrrolidone as a reducing agent / S.-H. Jeon, P. Xu, N.H. Mack [et al.]// J. Phys. Chem. C. – 2010. – Vol. 114. – P. 36 – 40.
117. Scalable heterogeneous synthesis of metallic nanoparticles and aggregates with polyvinyl alcohol / R. Abargues, R. Gradess, J. Canet-Ferrer // New Journal of Chemistry. – 2009. – Vol. 33. – P. 913 – 917.
118. Effect of hydrogen pressure on the size of Nickel nanoparticles formed during dewetting and reduction of thin Nickel films / A. Geissler, M. He, J.-M. Benoit, P. Petit // J. Phys. Chem. C. – 2010. – Vol. 114. P. 89 – 92.
119. Highly dispersed ultrafine Pt and PtRu nanoparticles on graphene: formati-

- on mechanism and electrocatalytic activity / C. Nethravathi, E.A. Anumol, M. Rajamathi, N. Ravishankar // *Nanoscale*. – 2011. – Vol. 3. – P. 569 – 571.
120. Shibuta Y. A molecular dynamics study of the carbon–catalyst interaction energy for multi-scale modelling of single wall carbon nanotube growth / Y. Shibuta, J.A. Elliott // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 427. – P. 365 – 370.
121. Neek-Amal M. The formation of atomic nanoclusters on graphene sheets / M. Neek-Amal, R. Asgari, M.R. Rahimi Tabar // *Nanotechnology*. – 2009. – Vol. 20. – P. 135602 (8).
122. Patra N. Nanodroplet activated and guided folding of graphene nanostructures / N. Patra, B. Wang, P. Král // *Nano Lett.* – 2009. – Vol. 9, № 11. – P. 3766 – 3771.
123. Crespi V.H. Soggy origami / V.H. Crespi // *Nature*. – 2009. – Vol. 462. – P. 858 – 859.
124. Katsnelson M.I. Just add water / M.I. Katsnelson // *Science*. – 2010. – Vol. 329. – P. 1157 – 1158.
125. Хоменко О. Моделювання ультратонкого шару води, стиснутого між плоскими алмазними поверхнями / О. Хоменко, М. Проданов // “ЕВРИКА-2008”: Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики, 19-21 травня 2008 р.: тези доповідей. – Львів: Вид-во ЛНУ ім. І. Франка, 2008. – С. Е16.
126. Хоменко А.В. Атомистическое компьютерное моделирование ультратонкой пленки воды, заключенной между плоскими алмазными поверхностями / А.В. Хоменко, Н.В. Проданов // “Фізика низьких температур (КМВ-ФНТ-2008)”: 1-а Всеукраїнська наукова конференція молодих вчених, 20-23 травня 2008 р.: тези доповідей. – Харків: ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України, 2008. – С. 150.
127. Хоменко А.В. Влияние шероховатости алмазных поверхностей на поведение ультратонкой пленки воды, заключенной между ними / А.В. Хоменко, Н.В. Проданов // “Высокие давления-2008. Фундаментальные и прикладные

- аспекты”: 10-я Международная конференция, Судак, Крым, 16-20 сентября 2008 г.: тезисы докладов. – Донецк: ДонФТИ им. А.А. Галкина НАН Украины, 2008. – С. 94.
128. Pauling L. The nature of the chemical bond / Pauling L. – Ithaca, New York: Cornell University Press, 1960. – 644 p.
129. ASM Metals Handbook, Vol. 2, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials, 10th ed. / American Society for Metals. – Metals Park: Ohio, 1992. – 3470 p.
130. Abascal J.L.F. A general purpose model for the condensed phases of water: TIP4P/2005 / J.L.F. Abascal, C. Vega // J. Chem. Phys. – 2005. – Vol. 123. – P. 234505 (12).
131. What ice can teach us about water interactions: a critical comparison of the performance of different water models / C. Vega, J.L.F. Abascal, M.M. Conde, J.L. Aragones // Faraday Discuss. – 2009. – Vol. 141. – P. 251 – 276.
132. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии / Воюцкий С.С. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
133. March N.H. Atomic dynamics in liquids / N.H. March, M.P Tosi – London: Macmillan, 1976. – 337 p.
134. Лагарьков А.Н. Метод молекулярной динамики в статистической физике / А.Н. Лагарьков, В.М. Сергеев // УФН. – 1978. – Т. 125, № 3. – С. 409 – 448.
135. Wang. J. Load-independent friction: MoO<sub>3</sub> nanocrystal lubricants / J. Wang, K.C. Rose, C.M. Lieber // J. Phys. Chem. B. – 1999. – Vol. 103, № 40. – P. 8405 – 8409.
136. Charlier J.-C. Graphite interplanar bonding: Electronic delocalization and van der Waals interaction // J.-C. Charlier, X. Gonze, J.-P. Michenaud // Europhys. Lett. – 1994. – Vol. 28, № 6. – P. 403 – 408.
137. Kolmogorov A.N. Registry-dependent interlayer potential for graphitic systems / A.N. Kolmogorov, V.H. Crespi // Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 71.

- P. 235415 (6).
138. Carlson A. Extended tight-binding potential for modelling intertube interactions in carbon nanotubes / A. Carlson, T. Dumitrică // *Nanotechnology*. – 2007. – Vol. 18. – P. 065706 (5).
139. Bending modes, elastic constants and mechanical stability of graphitic systems / G. Savini, Y.J. Dappe, S. Oberg [et al.] // *Carbon*. – 2011. – Vol. 49. – P. 62 – 69.
140. Проданов Н.В. Молекулярная динамика раскалывания графита при наноиндентации / Н.В. Проданов // “Фізика низьких температур (КМВ-ФНТ-2009)”: 2-га Всеукраїнська наукова конференція молодих вчених, 1-5 червня 2009 р.: тези доповідей. – Харків: ФТІНТ ім. Б.І. Веркіна НАН України, 2009. – С. 113.
141. Khomenko A.V. Modeling of nanoindentation of  $\alpha$ -graphite using registry-dependent interlayer potential / A.V. Khomenko, N.V. Prodanov // “Statistical Physics 2009: Modern Trends and Applications”: International conference, 23-25 June 2009 year: abstracts. – Lviv, 2009. – P. 162.
142. Khomenko A.V. Molecular dynamics of graphene production by mechanical exfoliation of a graphite surface / A.V. Khomenko, N.V. Prodanov // “Functional Materials (ICFM’2009)”: International conference, Partenit, Crimea, 5-10 October 2009 year: abstracts. – Simferopol: Taurida National V.I. Vernadsky University, 2009. – P. 348.
143. Проданов М. Обчислювальне дослідження впливу температури на механічне розколювання графіту / М. Проданов, О. Хоменко // “ЕВРИКА-2010”: Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики, 19-21 травня 2010 р.: тези доповідей. – Львів: Вид-во ЛНУ ім. І. Франка, 2010. – С. G13.
144. Khomenko A.V. Temperature influence on the mechanical exfoliation of a graphite surface: a molecular dynamics study / A.V. Khomenko, N.V. Prodanov // “Physics of liquid matter: modern problems (PLMMP-2010)”:

- International conference, 21-24 May 2010 year: abstracts. – Kyiv, 2010. – P. 189.
145. Проданов М. Атомістичне моделювання мікромеханічного розколювання графіту / М. Проданов, О.В. Хоменко // 10-та Всеукраїнська школа-семінар та Конкурс молодих вчених зі статистичної фізики та теорії конденсованої речовини, 3-4 червня 2010 р.: тези доповідей. – Львів: Інститут фізики конденсованих систем НАН України, 2010. – С. 27.
146. Humphrey W. VMD – Visual Molecular Dynamics / W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten // J. Molec. Graphics. – 1996. – Vol. 14, № 1. – P. 33 – 38.
147. Baskes M.I. Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities / M.I. Baskes // Phys. Rev. B. – 1992. – Vol. 46, № 5. – P. 2727 – 2742.
148. Lee B.-J. Second nearest-neighbor modified embedded atom method potentials for bcc transition metals / B.-J. Lee, M.I. Baskes, H. Kim, Y.K. Cho / Phys. Rev. B. – 2001. – Vol. 64. – P. 184102 (11).
149. Komanduri R. Molecular dynamics simulation of atomic-scale friction / R. Komanduri, N. Chandrasekaran, L.M. Raff // Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 61, № 20. – P. 14007 – 14019.
150. Tuinstra F. Raman spectrum of graphite // F. Tuinstra, J.L. Koenig // J. Chem. Phys. – 1970. – Vol. 53, № 3. – P. 1126 – 1130.
151. Brenner D.W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films / D.W. Brenner // Phys. Rev. B. – 1990. – Vol. 42, № 15. – P. 9458 – 9471.
152. A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons / D.W. Brenner, O.A. Shenderova, J.A. Harrison [et al.] // J. Phys.: Condens. Matt. – 2002. – Vol. 14. – P. 783 – 802.
153. Atomistic mechanisms of adhesion and compression of diamond surfaces / J.A. Harrison, D.W. Brenner, C.T. White, R.J. Colton // Thin Solid Films. – 1991. – Vol. 206. P. 213 – 219.

154. Stuart S.J. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions / S.J. Stuart, A.B. Tutein, J.A. Harrison // *J. Chem. Phys.* – 2000. – Vol. 112, № 14. – P. 6472 – 6486.
155. Landman U. Structural and dynamical consequences of interactions in interfacial systems // U. Landman, W.D. Luedtke, M.W. Ribarsky // *J. Vac. Sci. Technol. A.* – 1989. – Vol. 7, № 4. – P. 2829 – 2839.
156. Atomistic mechanisms and dynamics of adhesion, nanoindentation and fracture / U. Landman, W.D. Luedtke, N.A. Burnham, R.J. Colton // *Science.* – 1990. – Vol. 248, № 4954. – P. 454 – 461.
157. Schall J.D. Atomistic simulation of the influence of pre-existing stress on the interpretation of nanoindentation data / J.D. Schall, D.W. Brenner // *J. Mater. Res.* – 2004. – Vol. 19, № 11. – P. 3172 – 3180.
158. Metlov L.S. Dislocation reactions at indenter press / L.S. Metlov // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* – 2006. – Т. 4, № 1. – С. 209 – 214.
159. Garg A. Interactions of carbon-nanotubule proximal probe tips with diamond and graphene / A. Garg, J. Han, S.B. Sinnott // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – Vol. 81, № 11. – P. 2260 – 2263.
160. Garg A. Molecular dynamics of carbon nanotubule proximal probe tip-surface contacts / A. Garg, S.B. Sinnott // *Phys. Rev. B.* – 1999. – Vol. 60, № 19. – P. 13786 – 13791.
161. Tribotechnical and mechanical properties of Ti–Al–N nanocomposite coatings deposited by the ion–plasma method / V.M. Beresnev, A.D. Pogrebnyak, P.V. Turbin [et al.] // *J. Friction and Wear.* – 2010. – Vol. 31, № 5. – P. 349 – 355.
162. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокompозитных покрытий / А.Д. Погребняк, А.П. Шпак, Н.А. Азаренков, В.М. Береснев // *УФН.* – 2009. – Т. 179, № 1. – С. 35 – 64.
163. Dynamics of the contact between a ruthenium surface with a single nanoasperity and a flat ruthenium surface: Molecular dynamics simulations / A.B. de Oli-



- veira, A. Fortini, S.V. Buldyrev, D. Srolovitz // *Phys. Rev. B.* – 2011. – Vol. 83, № 13. – P 134101 (11).
164. Хоменко А.В. Атомистическое исследование трения металлических наночастиц / А.В. Хоменко, Н.В. Проданов // “Высокие давления-2010. Фундаментальные и прикладные аспекты”: 11-я Международная конференция, Судак, Крым, 26-30 сентября 2010 г.: тезисы докладов. – Донецк: ДонФТИ им. А.А. Галкина НАН Украины, 2010. – С. 172.
165. Проданов Н.В. Атомистическое изучение трения металлических наночастиц / Н.В. Проданов, А.В. Хоменко // “Наноструктурные материалы - 2010: Беларусь - Россия - Украина (НАНО-2010)”: 2-я Международная научная конференция, 19-22 октября 2010 г.: тезисы докладов. – Киев, 2010. – С. 608.
166. Tearing graphene sheets from adhesive substrates produces tapered nanoribbons / D. Sen, K.S. Novoselov, P.M. Reis, M.J. Buehler // *Small.* – 2010. – Vol. 6, № 10. – P. 1108 – 1116.
167. Saitoh K. Motion of a free-standing graphene sheet induced by the collision with an argon nanocluster: Analyses of the detection and heat-up of the graphene / K. Saitoh, H. Hayakawa // *Phys. Rev. B.* – 2010. – Vol. 81. – P. 115447 (5).
168. Atomic scale structure of sputtered metal multilayers / X.W. Zhou, H. Wadley, R. Johnson [et al.] // *Acta Mater.* – 2001. – Vol. 49. – P. 4005 – 4015.
169. Mechanisms, models and methods of vapor deposition / H.N.G. Wadley, X. Zhou, R.A. Johnson, M. Neurock // *Progr. Mater. Sci.* – 2001. – Vol. 46. – P. 329 – 377.
170. Daw M.S. Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals / M.S. Daw, M.I. Baskes // *Phys. Rev. B.* – 1984. – Vol. 29, № 12. – P. 6443 – 6453.
171. Sasaki N. Atomic-scale friction image of graphite in atomic-force microscopy / N. Sasaki, K. Kobayashi, M. Tsukada // *Phys. Rev. B.* – 1996. Vol. 54, № 3. – P. 2138 – 2149.
172. Modeling the pinning of Au and Ni clusters on graphite / R. Smith, C. Nock,

- S.D. Kenny [et al.] // *Phys. Rev. B.* – 2006. – Vol. 73. – P. 125429 (5).
173. Matsuda Y. Contact resistance properties between nanotubes and various metals from quantum mechanics / Y. Matsuda, W.-Q. Deng, W.A. Goddard // *J. Phys. Chem. C.* – 2007. – Vol. 111. – P. 11113 – 11116.
174. Harvesting graphics power for MD simulations / J. A. van Meel, A. Arnold, D. Frenkel [et al.] // *Mol. Sim.* – 2008. – Vol. 34, № 3. – P. 259 – 266.
175. Anderson J.A. General purpose molecular dynamics simulations fully implemented on graphics processing units / J.A. Anderson, C.D. Lorenz, A. Travesset // *J. Comp. Phys.* – 2008. – Vol. 227. – P. 5342 – 5359.
176. Transition from stick-slip to continuous sliding in atomic friction: Entering a new regime of utralow friction / A. Socoliuc, R. Bennewitz, E. Gnecco, E. Meyer // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – Vol. 92. – P. 134301 (4).
177. Filippov A.E. Rotary motors sliding along surfaces / A.E. Filippov, A. Vanossi, M. Urbakh // *Phys. Rev. E.* – 2009. – Vol. 79. – P. 021108 (4).
178. Filippov A.E. Origin of friction anisotropy on a quasicrystal surface / A.E. Filippov, A. Vanossi, M. Urbakh // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – Vol. 104. – P. 074302 (4).