

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В.ЛОМОНОСОВА»

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА

«Исследование взаимодействия графена с поверхностью меди методом  
молекулярной динамики»

Выполнил студент  
405 группы:  
Сидоренков Александр Викторович

---

подпись студента

Научный руководитель:  
к. ф.-м. н. Колесников Сергей Владимирович

---

подпись научного руководителя

Допущена к защите

Зав. кафедрой \_\_\_\_\_  
подпись зав. кафедрой

Москва

2016

# Содержание

<b>Введение</b>	<b>3</b>
<b>1 Исследование взаимодействия графена с поверхностью меди (обзор литературы)</b>	<b>4</b>
1.1 Получение графена . . . . .	4
1.2 Графен на поверхности меди . . . . .	6
<b>2 Метод исследования</b>	<b>9</b>
2.1 Метод молекулярной динамики . . . . .	9
2.2 Потенциалы межатомного взаимодействия . . . . .	12
2.3 Методика моделирования . . . . .	15
<b>3 Результаты</b>	<b>16</b>
3.1 Графен на поверхности меди (111) . . . . .	16
3.2 Графен на других поверхностях меди . . . . .	20
<b>Заключение</b>	<b>23</b>
<b>Приложение</b>	<b>24</b>
<b>Список литературы</b>	<b>26</b>

## Введение

Графен является идеальным двумерным кристаллом, состоящим из атомов углерода, выстроенных в гексагональную решетку. Теоретическое изучение этого материала началось задолго до его получения после открытия фуллерена [1] и углеродных нанотрубок [2–4]. Впервые графен был получен А. Геймом и К. Новосёловым [6–8]. С этого момента графен стал одним из самых интересных объектов для изучения, так как он обладает многими удивительными свойствами. Этот материал имеет высокую прочность, почти идеальную электропроводность, отличную теплопроводность, при этом он прозрачен, имеет толщину в один атом и непроницаем для молекул.

На основе графена могут быть созданы транзисторы, конденсаторы, светодиоды, электрические датчики, оптические приборы, защитные плёнки и многое другое. Этот материал также имеет большое теоретическое значение как модельная система для изучения двумерных объектов.

Для изучения графена часто используются методы компьютерного моделирования, такие как метод молекулярной динамики. Метод молекулярной динамики позволяет моделировать фрагменты графена большого размера (десятки тысяч атомов углерода) и изучать механические и термические свойства этого материала. В данной работе использовался метод молекулярной динамики с использованием цепочки термостатов Нозе-Гувера.

Целью данной работы является нахождение потенциала взаимодействия атомов меди с атомами углерода, определение предпочтительных ориентаций графена на поверхности меди и соответствующих энергий связи графена с подложкой и расстояний между поверхностью меди и графеном.

# 1 Исследование взаимодействия графена с поверхностью меди (обзор литературы)

## 1.1 Получение графена

Первым методом получения графена был метод механического отшелушивания с поверхности графита с последующим переносом на подложку [6–8]. Графен в свободном состоянии неустойчив – листы графена самопроизвольно сворачиваются под действием тепловых флуктуаций. Поэтому графен всегда располагают на стабилизирующей подложке. Механический метод прост, но не позволяет получать большие листы однослойного графена, помимо однослойного графена получают и многослойные листы (Рис.1а)). На данный момент наиболее перспективным методом получения графена является его выращивание на подложке методом химического осаждения паров. Атомы углерода осаждаются на поверхности подложки из паров углеводородов или других соединений содержащих углерод. В результате графен растёт в виде отдельных доменов, которые потом срастаются в сплошной лист (Рис.1б)).

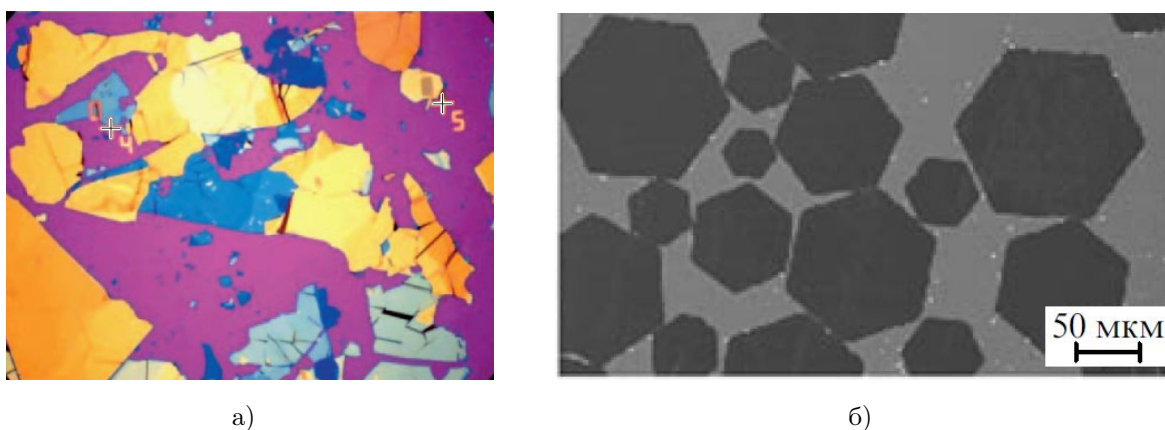


Рис. 1: а) Графитовые чешуйки на поверхности подложки. Разные цвета отвечают чешуйкам разной толщины [5]. Ширина изображения 300 мкм. б) Изображение медной подложки с несколькими однослойными графеновыми доменами [13].

В качестве подложки для роста графена может применяться кристаллы многих металлов [9]: Ru, Ir, Pt, Ni, Cu, Co. Возможны два механизма роста графена: путём погружения атомов углерода в металл с последующим формированием графена на поверхности (Рис.2а)) и путём присоединения

атомов углерода напрямую к краю графенового листа (Рис.2б)). Первый механизм реализуется для Ru, Ir, Ni, второй - для Cu.

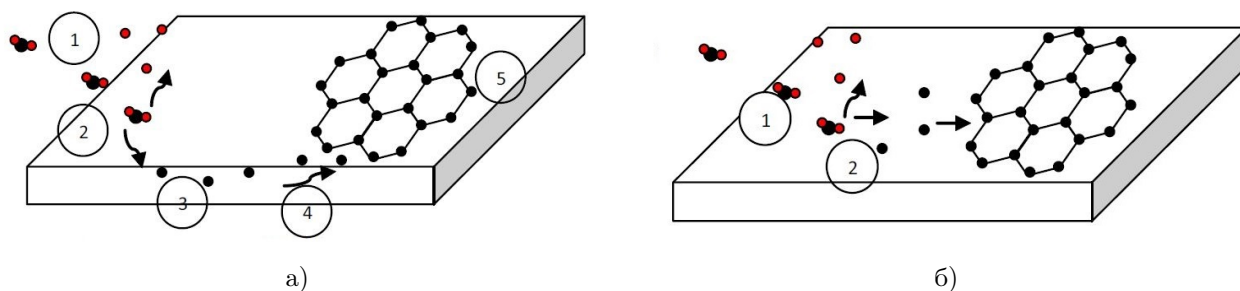


Рис. 2: Механизмы роста графена [9].

Таким образом в ходе роста графена на меди атомы углерода почти не проникают в медь и формируют однослойный графен на поверхности. Этот механизм экспериментально изучен в работах [10, 11] с помощью использования разных изотопов углерода. Было показано, что новые атомы присоединяются с краю листа, и что листы в конечном итоге срастаются образуя доменную структуру, причем размер получаемых доменов зависит от давления, концентрации углеводородов в газе и температуры. Границы сросшихся доменов образуют дефекты, ухудшающие качество графена и уменьшающие его электропроводность [10, 12, 13].

На примере роста графена на поверхностях Cu и Ni [14] было показано влияние доменных границ поликристаллов подложек на рост графена: при определённых условиях атомы углерода стремятся сосредоточиться у краёв доменов металла и образуют многослойный графен.

В качестве поверхности для роста графена можно использовать не только кристаллические поверхности: рост графена возможен на расплавленной меди [13] и на напылённой медной плёнке [15]. Также показано, что увеличения размеров доменов подложки влечёт увеличение доменов графена.

Метод химического осаждения паров активно изучается, однако он всё ещё не позволяет получать достаточно большие листы высококачественного графена, пригодные для приложений. Решение этой проблемы может заключаться в нахождении удачной подложки и условий роста графена на ней.

## 1.2 Графен на поверхности меди

Наилучшей поверхностью меди для роста графена является поверхность (111) [10,15,16]. Также наблюдался рост на поверхностях (100), (110), (211), (310), (410), (311), (411), (632).

Графен на поверхности меди (111) имеет предпочтительные ориентации соответствующие повороту кристаллической решетки графена относительно кристаллической решётки меди на углы  $\approx 0^\circ$ ,  $\approx 7^\circ$  и  $\approx 10^\circ$  [17–19]. При этом наблюдалась муаровая гексагональная суперструктура графена (Рис. 3а,3б) с периодами  $\approx 60 \text{ \AA}$ ,  $\approx 20 \text{ \AA}$  и  $\approx 15 \text{ \AA}$  соответственно.

Исследования графена на поверхности меди (100) [19] также указывают на наличие суперструктуры графена и на этой поверхности, но на поверхности (100) суперструктура имеет линейчатый вид (Рис. 3в) и имеет период  $\approx 13 \text{ \AA}$ .

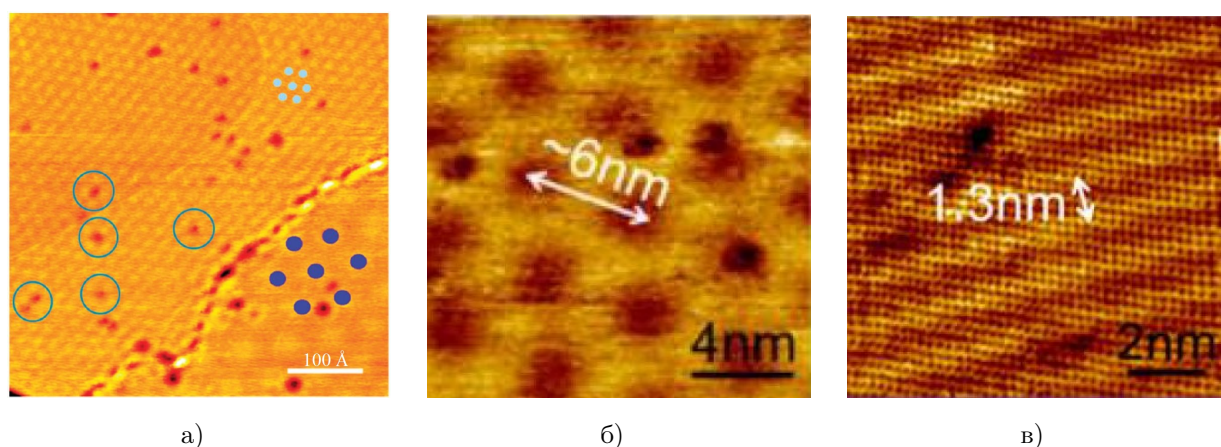


Рис. 3: Муаровая суперструктура графена а) и б) – на поверхности меди (111) [17, 19], в) – на поверхности меди (100) [19].

В идеальном случае хотелось бы использовать подложку, на которой графен имеет единственную возможную ориентацию, для уменьшения дефектов на границах сросшихся доменов.

Для исследования графена часто используются методы компьютерного моделирования, такие как метод функционала электронной плотности (DFT) и метод молекулярной динамики.

Метод функционала электронной плотности позволяет моделировать небольшие фрагменты графена (несколько атомов углерода), изучать взаи-

модействие графена с подложкой, его электрические и механические свойства. Этот метод основан на приближённом решении квантовомеханических уравнений. В зависимости от приближения он даёт немного отличающиеся результаты. Связь графена с подложкой очень слабая - меньше 1% от энергии связи расчетной ячейки, поэтому эти отличия становятся существенными, и в зависимости от приближения этот метод даёт различные значения энергии связи и расстояния от графена до подложки. Так для графена на поверхности меди (111) в приближении локальной плотности (LGA) энергия связи (в эВ/атом) равна: -0.033 [20], -0.035 [21], -0.039 [22], -0.057 [23], -0.069 [24], -0.070 [25]; метод обобщённого градиентного приближения (GGA) даёт нестабильные конфигурации с положительными энергиями связи [22,24]; использование приближения, учитывающего Ван-дер-Ваальсовское взаимодействие (vdW-DF) даёт энергии (в эВ/атом) -0.038 [21, 24], -0.180 [26]. При этом расстояние между поверхностью и графеном варьируется от 2.23 Å [24] до 3.26 Å [20] для LDA приближения ; от 2.96 Å [26] до 3.67 Å [24] в методе vdW-DF; и от 3.63 Å [22] до 3.91 Å [24] в GGA.

Другим распространённым численным методом является метод молекулярной динамики, основанный на решении классических уравнений движения атомов. Он позволяет рассматривать достаточно большие фрагменты графена для изучения муаровых суперструктур. Результат моделирования определяется использованными потенциалами межатомного взаимодействия. К сожалению, специальных потенциалов взаимодействия между углеродом и металлом на данный момент не существует. Обычно применяется модификация потенциала Терсоффа-Бренера [18] или потенциал Леннарда-Джонса [27–29].

Использование потенциала Леннарда-Джонса с параметрами  $\epsilon = 0.0168$  эВ и  $\sigma = 2.2$  Å [28] даёт энергию связи и расстояние между подложкой и графеном согласующиеся с результатами DFT расчетов [23]. Однако графен при этом имеет только одну энергетически выгодное расположение соответствующее углу поворота равному  $0^\circ$ , что не соответствует экспериментальным данным [17, 18]. Применение потенциала Терсоффа-Бренера [18] даёт шесть предпочтительных расположений графена с углами поворота:

0.0°, 2.2°, 6.7°, 8.7°, 10.4° и 16.1°, при этом экспериментально наблюдаются только три из них.

Согласно многочисленным исследованиям взаимодействия графена с поверхностью меди методом функционала электронной плотности [20–26, 30, 31] связь графена с поверхностью определяется Ван-дер-Ваальсовским взаимодействием, поэтому потенциал Леннарда-Джонса является более предпочтительным чем потенциал Терсоффа-Бренера.



## 2 Метод исследования

### 2.1 Метод молекулярной динамики

Метод молекулярной динамики заключается в численном нахождении траекторий движения всех атомов. Силы действующие на атомы являются классическими и определяются потенциалами межатомного взаимодействия. Термостат применяется для поддержания постоянной температуры.

Использование цепочки термостатов Нозе-Гувера сводится к добавлению в систему дополнительных частиц, двигающихся в одномерном пространстве [32]. Термостат Нозе-Гувера сохраняет каноническое распределение частиц, а использование цепочки делает релаксацию системы более плавной. При этом уравнения движения записываются в виде:

$$\begin{aligned}
 \dot{\vec{r}}_i &= \frac{\vec{p}_i}{m_i}, \\
 \dot{\vec{p}}_i &= \vec{F}_i - \frac{p_{\xi_1}}{Q} \vec{p}_i, \\
 \dot{\xi}_k &= \frac{p_{\xi_k}}{Q_k}, \\
 \dot{p}_{\xi_1} &= \left( \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} - Lk_B T \right) - \frac{p_{\xi_2}}{Q_2} p_{\xi_1}, \\
 \dot{p}_{\xi_k} &= \left( \frac{p_{\xi_{k-1}}^2}{Q_{k-1}} - k_B T \right) - \frac{p_{\xi_{k+1}}}{Q_{k+1}} p_{\xi_k}, \\
 \dot{p}_{\xi_M} &= \left( \frac{p_{\xi_{M-1}}^2}{Q_{M-1}} - k_B T \right),
 \end{aligned} \tag{1}$$

где  $i = \overline{1, N}$ ,  $N$  – число атомов в системе,  $\vec{r}_i$ ,  $\vec{p}_i$  – их координаты и импульсы,  $\vec{F}_i$  – потенциальные силы, действующие на атомы со стороны других атомов,  $L = 3N$  – число степеней свободы,  $k = \overline{1, M}$ ,  $M$  – количество дополнительных частиц,  $\xi_k$ ,  $p_{\xi_k}$  – их координаты и импульсы,  $Q_k$  – их массы,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – заданная температура.

Приближенное решение системы (1) нельзя получить разложением функций координат  $\vec{r}_i(t)$  в ряд Тейлора по малому параметру  $\Delta t$ , как при выводе алгоритма Верле, так как силы, действующие на атомы, зависят от скоростей всех атомов.

Алгоритм численного решения системы уравнений (1) можно получить введя оператор эволюции системы действующий на функцию состояния системы [33]:

$$F(t) = \exp(iLt)F(0), \quad (2)$$

где  $iL$  – оператор Лиувилля, вид которого находится из уравнений движения,  $t$  - время,  $t \in [0, \mathcal{T}]$ .

$F(t)$  - функция состояния системы, которая зависит от координат и импульсов всех частиц:

$$F(t) = F(R(t), P(t), \Xi(t), P_\Xi(t)), \quad (3)$$

где  $R(t), P(t)$  -  $3N$ -мерные вектора координат атомов и их импульсов,  $\Xi(t), P_\Xi(t)$  -  $M$ -мерные вектора координат и импульсов дополнительных частиц. Из уравнений (2) и (3) следует:

$$\dot{F}(t) = \frac{\partial F}{\partial R} \dot{R} + \frac{\partial F}{\partial P} \dot{P} + \frac{\partial F}{\partial \Xi} \dot{\Xi} + \frac{\partial F}{\partial P_\Xi} \dot{P}_\Xi = iLF(t).$$

Используя уравнения системы (1) и обозначая скорости частиц за  $\vec{v}_i = \frac{\vec{p}_i}{m_i}$ ,  $v_{\xi_k} = \frac{p_{\xi_k}}{Q_k}$  получаем вид оператора Лиувилля:

$$iL = \sum_{i=1}^N \vec{v}_i \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i} + \sum_{i=1}^N \frac{\vec{F}_i}{m_i} \frac{\partial}{\partial \vec{v}_i} - \sum_{i=1}^N v_{\xi_1} \vec{v}_i \frac{\partial}{\partial \vec{v}_i} + \\ + \sum_{k=1}^M v_{\xi_k} \frac{\partial}{\partial \xi_k} + \sum_{k=1}^{M-1} (G_k - v_{\xi_k} v_{\xi_{k+1}}) \frac{\partial}{\partial v_{\xi_k}} + G_M \frac{\partial}{\partial v_{\xi_M}}, \quad (4)$$

где

$$G_1 = \frac{1}{Q_1} \left( \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} - Lk_B T \right), \\ G_k = \frac{1}{Q_k} \left( \frac{p_{\xi_{k-1}}^2}{Q_{k-1}} - k_B T \right).$$

Обозначим

$$\begin{aligned}
iL_{\vec{r}} &= \sum_{i=1}^N \vec{v}_i \frac{\partial}{\partial \vec{r}_i}, & iL_{\vec{v}} &= \sum_{i=1}^N \frac{\vec{F}_i}{m_i} \frac{\partial}{\partial \vec{v}_i}, \\
iL_{NHC} &= \sum_{i=1}^N v_{\xi_1} \vec{v}_i \frac{\partial}{\partial \vec{v}_i} + \sum_{k=1}^M v_{\xi_k} \frac{\partial}{\partial \xi_k} + \sum_{k=1}^{M-1} (G_k - v_{\xi_k} v_{\xi_{k+1}}) \frac{\partial}{\partial v_{\xi_k}} + G_M \frac{\partial}{\partial v_{\xi_M}}, \\
iL_{\xi} &= \sum_{k=1}^M v_{\xi_k} \frac{\partial}{\partial \xi_k}, & iL_{v\vec{v}} &= - \sum_{i=1}^N v_{\xi_1} \vec{v}_i \frac{\partial}{\partial \vec{v}_i}, \\
iL_{vv} &= - \sum_{k=1}^{M-1} v_{\xi_k} v_{\xi_{k+1}} \frac{\partial}{\partial v_{\xi_k}} = \sum_{k=1}^{M-1} iL_{vvk}, & iL_G &= \sum_{k=1}^M G_k \frac{\partial}{\partial v_{\xi_k}} = \sum_{k=1}^M iL_{Gk}.
\end{aligned}$$

Тогда

$$\begin{aligned}
iL &= iL_{\vec{r}} + iL_{\vec{v}} + iL_{NHC}, \\
iL_{NHC} &= iL_{\xi} + iL_{v\vec{v}} + iL_{vv} + iL_G.
\end{aligned}$$

В дальнейшем нам понадобится формула Троттера [34]:

$$\begin{aligned}
\exp(A + B) &= \left( \exp\left(\frac{A}{2S}\right) \exp\left(\frac{B}{S}\right) \exp\left(\frac{A}{2S}\right) \right)^S \exp(\varepsilon), \\
\varepsilon &= \sum_{n=1}^{\infty} S^{-2n-1} c_{2n+1} = \mathcal{O}(S^{-3}),
\end{aligned}$$

где  $A$  и  $B$  - операторы (в общем случае некоммутирующие),  $S$  - числовой параметр,  $c_m$  - комбинация коммутаторов операторов  $A$  и  $B$   $m$ -го порядка.

Разбивая временной отрезок  $\mathcal{T}$  на шаги длиной  $\Delta t = \frac{T}{S}$  и применяя формулу Троттера получаем приближенные формулы для оператора эволюции, который изменяет состояние системы с точностью порядка  $\mathcal{O}(\Delta t^3)$ :

$$\exp(iLt) = \prod \exp(iL\Delta t), \quad (5)$$

$$\begin{aligned}
\exp(iL\Delta t) &\approx \exp\left(iL_{NHC} \frac{\Delta t}{2}\right) \exp\left(iL_{\vec{v}} \frac{\Delta t}{2}\right) \times \\
&\quad \times \exp\left(iL_{\vec{r}} \Delta t\right) \exp\left(iL_{\vec{v}} \frac{\Delta t}{2}\right) \exp\left(iL_{NHC} \frac{\Delta t}{2}\right), \quad (6)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\exp(iL_{NHC}\frac{\Delta t}{2}) &\approx \exp(iL_{GM}\frac{\Delta t}{4}) \prod_{k=M-1}^1 \left( \exp(iL_{vvk}\frac{\Delta t}{8}) \exp(iL_{Gk}\frac{\Delta t}{4}) \times \right. \\
&\quad \left. \times \exp(iL_{vvk}\frac{\Delta t}{8}) \right) \exp(iL_{\xi}\frac{\Delta t}{2}) \exp(iL_{v\bar{v}}\frac{\Delta t}{2}) \times \\
&\quad \times \prod_{k=1}^{M-1} \left( \exp(iL_{vvk}\frac{\Delta t}{8}) \exp(iL_{Gk}\frac{\Delta t}{4}) \exp(iL_{vvk}\frac{\Delta t}{8}) \right) \exp(iL_{GM}\frac{\Delta t}{4}). \quad (7)
\end{aligned}$$

Уравнения (5),(6),(7) полностью определяют алгоритм численного решения системы уравнений (1), которое сводится к последовательному действию простых операторов на функцию состояния системы (3). Результат действия этих операторов несложно установить:

$$\begin{aligned}
\exp(iL_{\vec{r}}\Delta t) : \quad & \vec{r}_i \rightarrow \vec{r}_i + \vec{v}_i\Delta t, \\
\exp(iL_{\vec{v}}\frac{\Delta t}{2}) : \quad & \vec{v}_i \rightarrow \vec{v}_i + \frac{\vec{F}_i}{m_i} \frac{\Delta t}{2}, \\
\exp(iL_{v\bar{v}}\frac{\Delta t}{2}) : \quad & \vec{v}_i \rightarrow \vec{v}_i \exp(-v_{\xi_1} \frac{\Delta t}{2}), \\
\exp(iL_{\xi}\frac{\Delta t}{2}) : \quad & \xi_k \rightarrow \xi_k + v_k \frac{\Delta t}{2}, \\
\exp(iL_{Gk}\frac{\Delta t}{4}) : \quad & v_{\xi_k} \rightarrow v_{\xi_k} + G_k \frac{\Delta t}{4}, \\
\exp(iL_{vvk}\frac{\Delta t}{8}) : \quad & v_{\xi_k} \rightarrow v_{\xi_k} \exp(-v_{\xi_k} \frac{\Delta t}{8}).
\end{aligned}$$

Из формул для действия операторов  $\exp(iL_{\vec{r}}\Delta t)$  и  $\exp(iL_{\vec{v}}\frac{\Delta t}{2})$  и формулы (6) можно заметить, что данный подход при отсутствии термостата даёт алгоритм Верле в скоростной форме. Действие цепочки термостатов на систему в итоге сводится к изменению всех скоростей атомов на некоторую величину.

## 2.2 Потенциалы межатомного взаимодействия

Для моделирования взаимодействия атомов углерода между собой использовался потенциал Терсоффа-Бренера. Он был впервые предложен Терсоффом [35] для описания взаимодействия атомов кремния между собой и учитывал изменение энергии связи атома от количества его соседей и их положения друг относительно друга. Позже этот потенциал был адап-

тирован Бренером [36] для атомов углерода, которые могут образовывать кристаллические структуры такие же, как и атомы кремния. В Таблице 1 представлены параметры потенциала.

Таблица 1. Параметры потенциала Терсофа-Бренера [36].

$D^{(e)}$	$S$	$\beta$	$R^{(e)}$	$R_{TB}^{(1)}$	$R_{TB}^{(2)}$	$\delta$	$a_0$	$c_0$	$d_0$
(эВ)		( $\text{\AA}^{-1}$ )	( $\text{\AA}$ )	( $\text{\AA}$ )	( $\text{\AA}$ )				
6.325	1.29	1.5	1.315	1.7	2	0.80469	0.011304	19.0	2.5

Потенциал выражает энергию связи атома через положение в пространстве соседних атомов.

$$V_{total} = \sum_i \sum_{j>i} V_B(r_{ij})$$

$$V_B(r_{ij}) = V_R(r_{ij}) - \bar{B}_{ij} \cdot V_A(r_{ij}),$$

где  $r_{ij}$  – расстояние между атомами  $i$  и  $j$ .  $V_R$  и  $V_A$  – части энергии отталкивания и притяжения соответственно, задающиеся формулами:

$$V_R(r_{ij}) = \frac{D^{(e)}}{S-1} e^{-\sqrt{2S}\beta(r_{ij}-R^{(e)})} f_c(r_{ij}),$$

$$V_A(r_{ij}) = \frac{D^{(e)}S}{S-1} e^{-\sqrt{2/S}\beta(r_{ij}-R^{(e)})} f_c(r_{ij}).$$

Для ограничения области взаимодействия атомов используется функция обрезания  $f_c(r_{ij})$

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1 & r_{ij} < R_{TB}^{(1)}, \\ \frac{1}{2} \left\{ 1 + \cos \left[ \frac{\pi(r_{ij}-R_{TB}^{(1)})}{(R_{TB}^{(2)}-R_{TB}^{(1)})} \right] \right\} & R_{TB}^{(1)} < r_{ij} < R_{TB}^{(2)}, \\ 0 & r_{ij} > R_{TB}^{(2)}. \end{cases}$$

Параметр взаимодействия с несколькими атомами находится по формуле:  $\bar{B}_{ij} = \frac{1}{2}(B_{ij} + B_{ji})$ , где

$$B_{ij} = \left[ 1 + \sum_{k=0} G(\theta_{ijk}) f_c(r_{ik}) \right]^{-\delta},$$

где  $k$  – номер соседнего атома для атома под номером  $i$ , и не равный  $j$ ,  $\theta_{ijk}$  – угол между связями  $i - j$  и  $i - k$ .

Угловая функция  $G(\theta_{ijk})$  задаётся формулой:

$$G(\theta_{ijk}) = a_0 \left( 1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2 + [1 + \cos \theta_{ijk}]^2} \right),$$

где  $a_0$ ,  $c_0$ ,  $d_0$  – параметры, значения которых приведены в Таблице 1.

В качестве потенциала взаимодействия атомов меди между собой использован потенциал Клери-Росато [37]:

$$E_{total} = \sum_i (E_R^i + E_B^i)$$

– полная энергия связи,  $E_R^i$  – энергия отталкивания,  $E_B^i$  – энергия притяжения:

$$E_R^i = A \sum_j \exp \left( -p \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right) f_c(r_{ij})$$

$$E_B^i = -\xi \left( \sum_j \exp \left( -2q \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right) f_c(r_{ij}) \right)^{1/2}$$

где  $A$ ,  $\xi$ ,  $p$ ,  $q$ ,  $r_0$  – параметры, значения которых приведены в Таблице 2. Функция обрезания  $f_c(r_{ij})$  была взята такой же как и для потенциала Терсофа-Бреннера. Параметры потенциала Cu-Cu приведены в Таблице 2.

Таблица 2. Параметры потенциала Клери-Росато для меди [37].

$A$	$\xi$	$p$	$q$	$r_{(0)}$	$R_{CR}^{(1)}$	$R_{CR}^{(2)}$
(eV)	(eV)			(Å)	(Å)	(Å)
0.0854	1.2243	10.939	2.2799	2.5563	6.5	7.5

Для описания взаимодействия атомов металлов с атомам углерода специальных потенциалов на данный момент не существует. Был выбран потенциал Леннарда-Джонса, как наиболее подходящий с теоретической точки зрения.

$$V_{ij} = 4\epsilon \left( \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right) f_c(r_{ij})$$

где  $\varepsilon$ ,  $\sigma$  – параметры потенциала,  $f_c(r_{ij})$  – функция обрезания такая же как и для потенциала Терсофа-Бреннера с параметрами  $R_{LJ}^{(1)} = 6.5$ ,  $R_{LJ}^{(2)} = 7.5$ . Для нахождения допустимой области параметров  $\varepsilon$  и  $\sigma$  были произведены компьютерные эксперименты с различными значениями  $\varepsilon$  и  $\sigma$ :  $\varepsilon$  изменялся от 0.008 эВ до 0.030 эВ с шагом 0.002 эВ,  $\sigma$  изменялся от 1.8 Å до 3.6 Å с шагом 0.2 Å.

## 2.3 Методика моделирования

Была проведена серия компьютерных экспериментов направленная на исследование взаимодействия графена с поверхностью меди (111) в зависимости от параметров потенциала взаимодействия медь-углерод и взаимного расположения графена и меди. В частности была найдена энергия связи графена с подложкой и расстояние между графеном и поверхностью подложки. Для этого был рассмотрен диск графена расположенный на поверхности монокристаллической меди (Рис. 4а)). Размер вычислительной ячейки в плоскости поверхности 221.4 Å × 222.4 Å. Ячейка имела периодические граничные условия. Медная подложка была взята толщиной в 8 атомных слоев, 2 нижних атомных слоя подложки фиксировались. Диаметр диска из графена равен 200 Å. Диск располагался под различными углами  $\theta$  (Рис. 4б)) относительно кристаллической решетки меди, и для каждого угла поворота находилась полная энергия связи атомов.

Чтобы не учитывать эффекты на границе диска, энергия взаимодействия вычислялась только внутри цилиндра диаметром 180 Å, ось которого совпадает с центром диска (Рис. 4а)). Количество атомов в цилиндре: 9711 атомов углерода, 4498 атомов меди в каждом из 8 атомных слоёв. Чтобы избежать самопроизвольного изменения ориентации графена в ходе моделирования, к восьми атомам на краю графенового диска прилагались силы, обращающие в ноль перпендикулярную к поверхности подложки компоненту суммарного момента всех сил приложенных к листу графена относительно его центра.

Для получения энергии взаимодействия ячейка сначала релаксировалась при температуре 300 К на протяжении 15 пс (30000 временных шагов молекулярной динамики). Для поддержания температуры использовалась

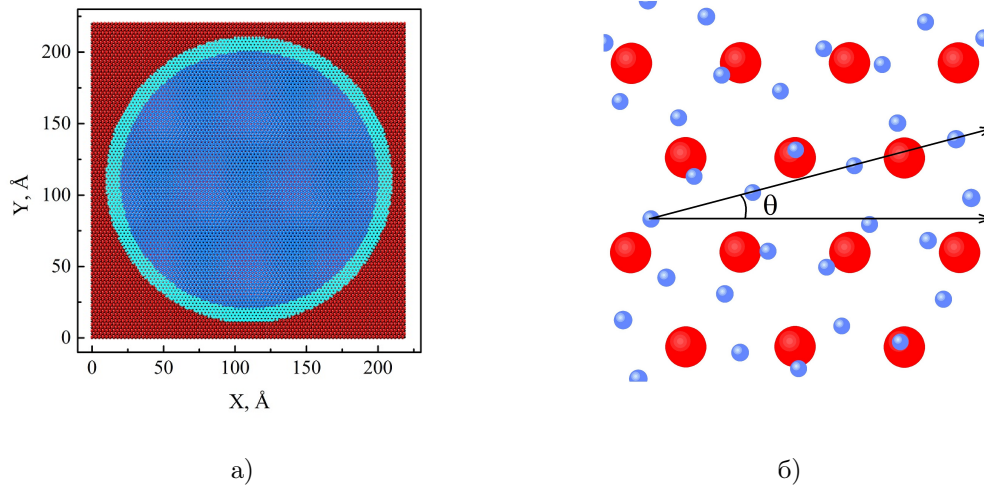


Рис. 4: а) Графеновый диск на медной подложке. Атомы меди выделены красным, атомы углерода – синим и голубым. Энергия взаимодействия вычисляется по атомам графена выделенными синим и атомами подложки под ними. б) Отсчет угла поворота  $\theta$  графена относительно кристаллической решётки поверхности меди (111).

цепочка из 3 термостатов Нозе-Гувера. Потом ячейка релаксировалась при 0 К с помощью метода молекулярной статики с увеличенным вдвое временным шагом до тех пор, пока энергия связи атомов менялась больше чем на 0.1 мэВ за шаг. В результате компьютерных экспериментов были получены энергии взаимодействия графенового диска с подложкой и среднее расстояние между графеном и медью для каждого угла поворота и каждого набора параметров потенциала Леннарда-Джонса:  $E = E(\varepsilon, \sigma, \theta)$ ,  $z = z(\varepsilon, \sigma, \theta)$

### 3 Результаты

#### 3.1 Графен на поверхности меди (111)

Результаты, представленные в данном параграфе опубликованы [38]. Зависимости  $E = E(\varepsilon, \sigma, \theta)$  и  $z = z(\varepsilon, \sigma, \theta)$  были интерполированы по переменным  $\varepsilon$  и  $\sigma$ . Изменение энергии от угла поворота  $\theta$  по масштабу равно 0.001 эВ/атом, что гораздо меньше изменения энергии от параметров потенциала  $\varepsilon$  и  $\sigma$ , которое имеет порядок 0.1 эВ/атом. На Рис. 5 изображены графики функций  $E = E(\varepsilon, \sigma, 0)$  и  $z = z(\varepsilon, \sigma, 0)$ . Как видно энергия связи увеличивается с увеличением энергетического параметра  $\varepsilon$  и масштабного параметра  $\sigma$  (Рис. 5а)). Расстояние между графеном и подложкой  $z$  при



этом почти не зависит от  $\varepsilon$  и определяется только параметром  $\sigma$  (Рис. 5б))

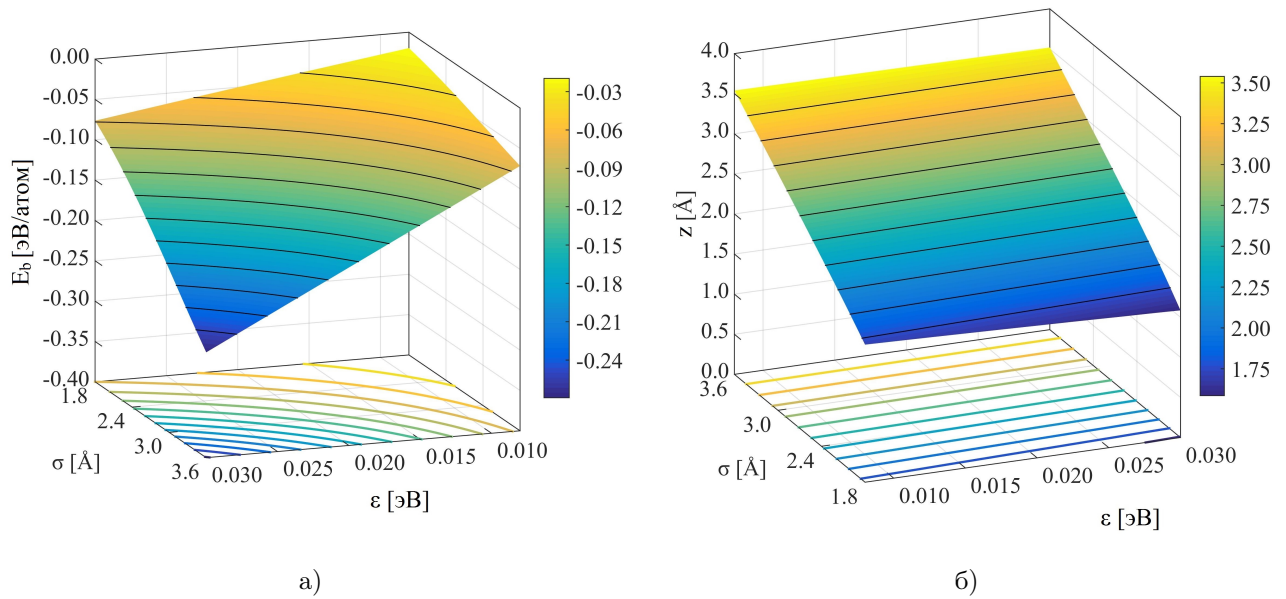


Рис. 5: а) Зависимость энергии связи графена с поверхностью меди (111). б) Зависимость среднего расстояния от поверхности подложки до графена.

Рассмотрев энергии связи в зависимости от угла поворота для каждого набора параметров потенциала Леннарда-Джонса можно определить наиболее выгодные энергетически ориентации графена на поверхности меди (111). Предпочтительные расположения графена соответствуют минимумам в зависимости энергии связи от угла поворота. Проанализировав все эти зависимости было выделено пять областей параметров  $\varepsilon$  и  $\sigma$ , различающихся по набору минимумов (Рис. 6): красная область – один минимум в  $1^\circ$ , жёлтая область – два минимума в  $1^\circ$  и  $8^\circ$ , зелёная область – три минимума в  $1^\circ$ ,  $8^\circ$  и  $10^\circ$ , синяя область – четыре минимума в  $1^\circ$ ,  $6^\circ$ ,  $8^\circ$  и  $10^\circ$ , и тёмно-синяя область – пять минимумов в  $1^\circ$ ,  $3^\circ$ ,  $6^\circ$ ,  $8^\circ$  и  $10^\circ$ . Для каждого типа был выбран один набор параметров  $\varepsilon$  и  $\sigma$  и для них были построены графики зависимостей энергии связи графена с поверхностью и среднего расстояния от поверхности до графена от угла поворота (Рис. 7).

Наилучшее совпадение с экспериментом наблюдается в случае трёх минимумов: в  $1^\circ$ ,  $8^\circ$  и  $10^\circ$ . Таким образом искомый набор параметров потенциала Леннарда-Джонса нужно брать из зеленой области (Рис. 6). Муаровые структуры графена соответствующие минимумам энергии для набора параметров  $\varepsilon = 0.016$  эВ и  $\sigma = 3.0$  А изображены на Рис. 8

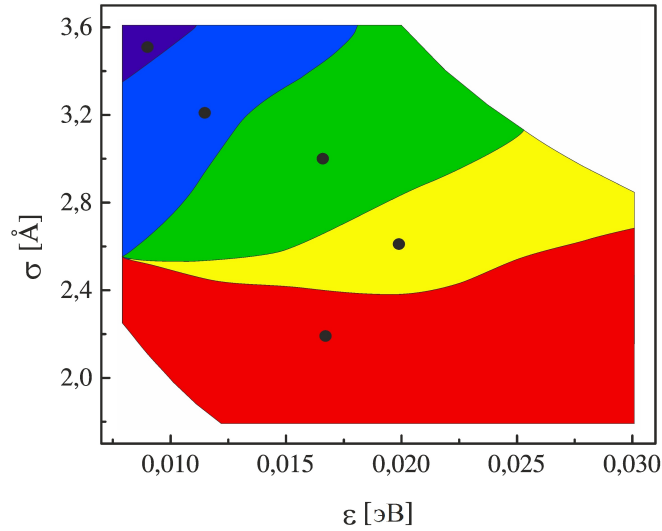


Рис. 6: Области изменения параметров потенциала Леннарда-Джонса для разных типов зависимостей энергии связи от угла поворота. Разными цветами показаны разные наборы минимумов энергии связи: красный –  $1^\circ$ ; жёлтый –  $1^\circ, 8^\circ$ ; зелёный –  $1^\circ, 8^\circ, 10^\circ$ ; синий –  $1^\circ, 6^\circ, 8^\circ, 10^\circ$ ; тёмно-синий –  $1^\circ, 3^\circ, 6^\circ, 8^\circ, 10^\circ$ . Точками обозначены выбранные значения параметров.

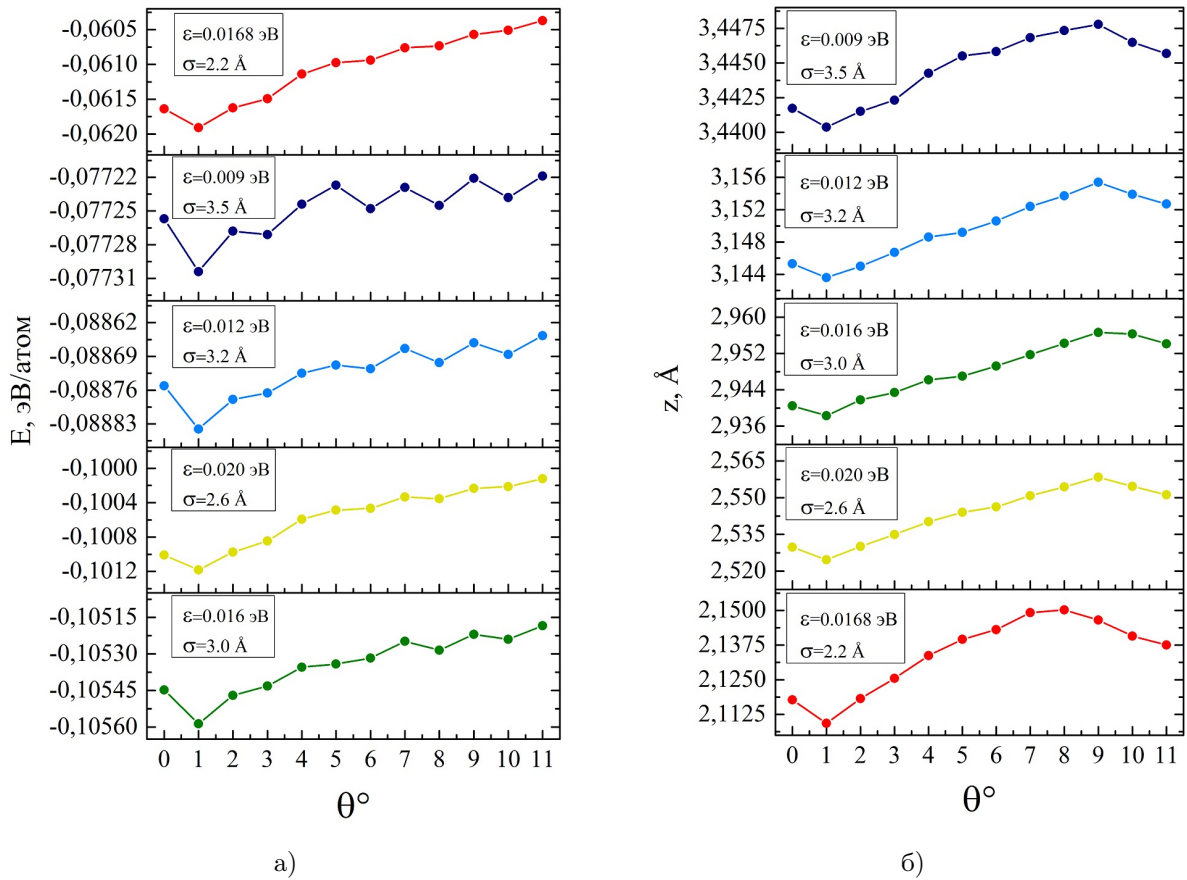


Рис. 7: а) Энергия связи. б) Среднее расстояние от поверхности до графена.

Из-за взаимодействия графена с поверхностью меди (111) он становится не идеально плоским, проявляется характерная суперструктура имеющая гексагональную симметрию (Рис. 8). Величина деформаций уменьшается с ростом угла и зависит от параметров потенциала Леннарда-Джонса (Рис. 9а)), а период деформации от параметров потенциала не зависит и может служить показателем взаимного расположения кристаллических решеток графена и поверхности меди (Рис. 9б)). Причина появления таких суперструктур – небольшое несовпадение периодов кристаллической решётки графена и поверхности меди (111): 2.46 Å и 2.56 Å соответственно.

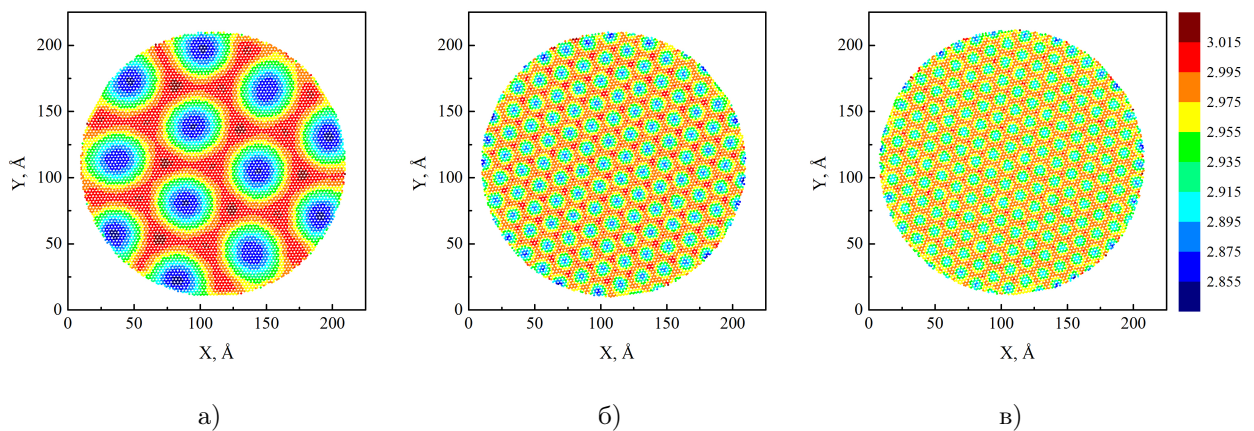


Рис. 8: Муаровые структуры графена в случае  $\varepsilon = 0.016$  эВ и  $\sigma = 3.0$  Å для углов  $\theta =$  а)  $1^\circ$ , б)  $8^\circ$ , в)  $10^\circ$

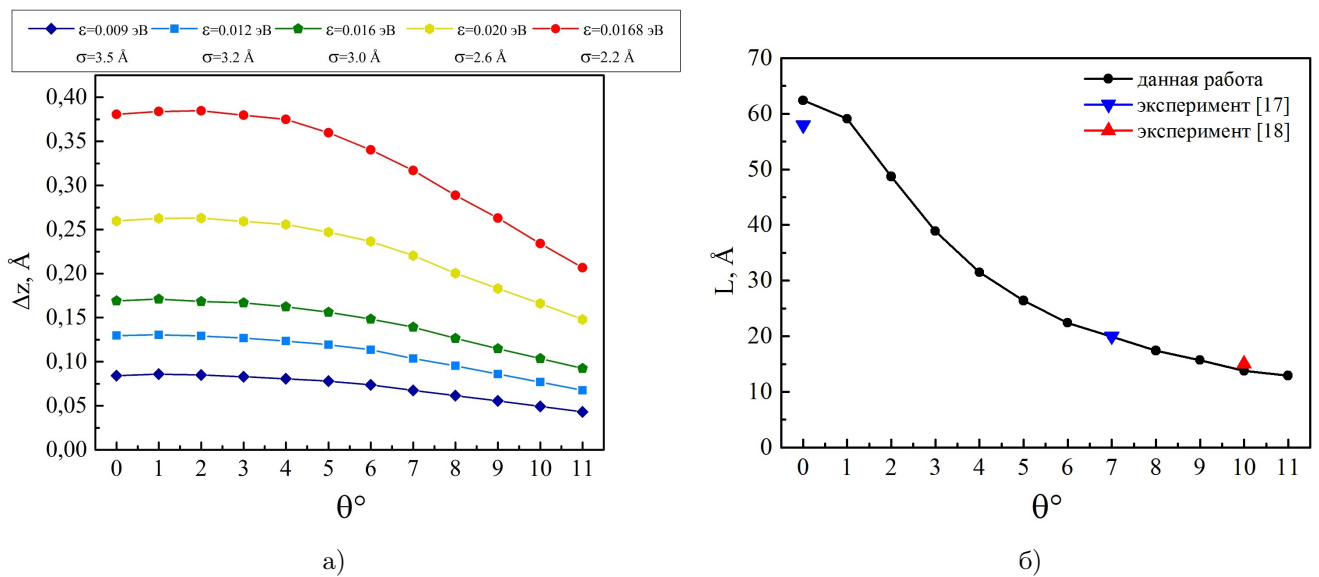


Рис. 9: а) Зависимость величины деформации от угла поворота для разных параметров потенциала Леннарда-Джонса. б) Зависимость периода деформации от угла поворота.

### 3.2 Графен на других поверхностях меди

Для выбранного набора параметров потенциала Леннарда-Джонса  $\varepsilon = 0.016$  эВ и  $\sigma = 3.0$  были получены зависимости энергии связи графена с медной подложкой от ориентации графена для поверхностей меди (111), (100), (411) и (433) (Рис 10). Для поверхности (111) результаты представлены для всего диапазона возможного изменения угла  $\theta$ . Отсчёт угла  $\theta$  показан на Рис. 11.

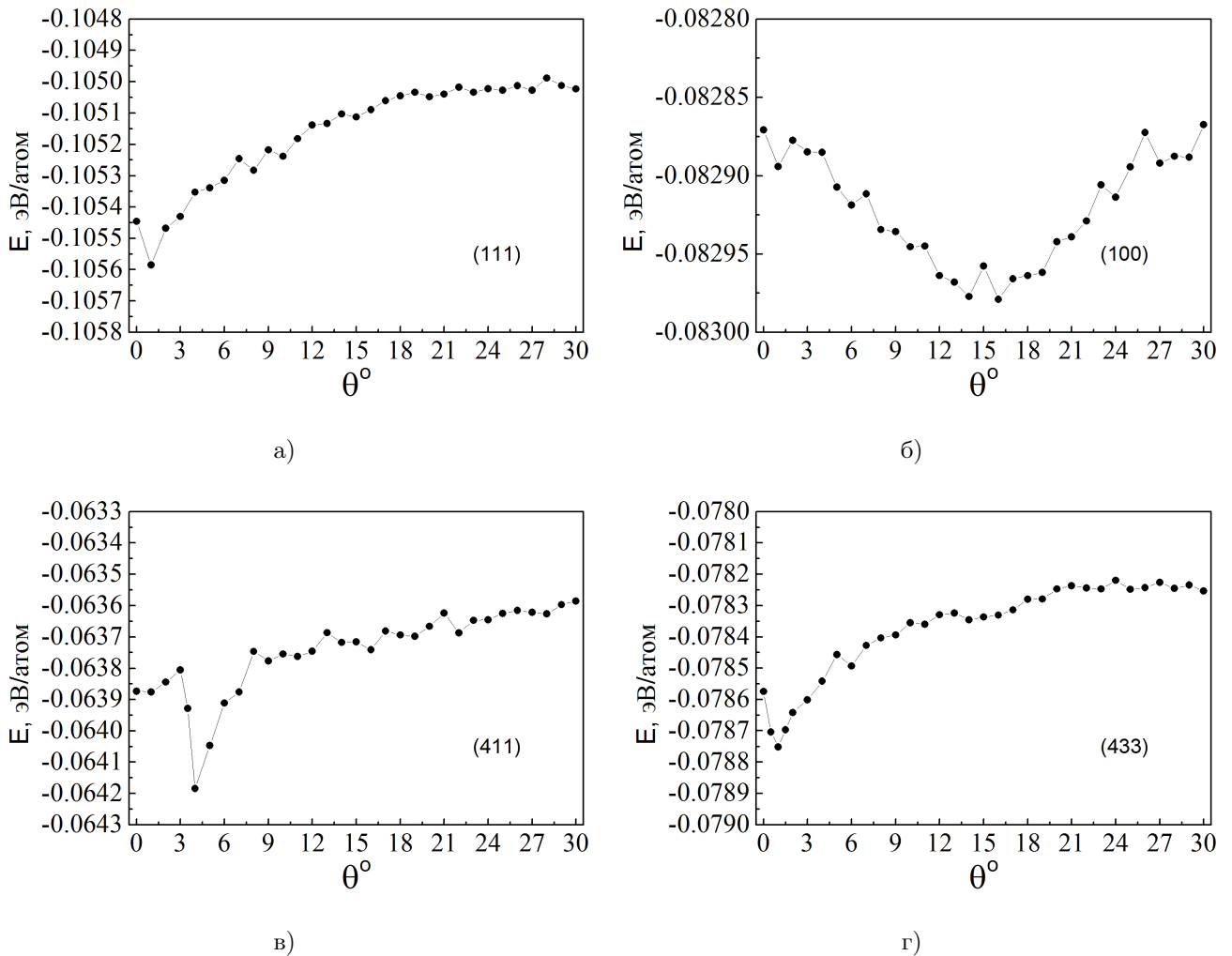


Рис. 10: Зависимости энергии связи графена с поверхностью от ориентации графена для поверхностей: а) (111), б) (100), в) (411) г) (433). Отсчёт угла  $\theta$  для поверхностей меди а) (100), б) (411), в) (433).

Наибольшей энергией связи с графеном среди рассмотренных обладает поверхность (111), что объясняет частое наблюдение роста графена именно на ней. Следующей по энергии связи идёт поверхность (100), затем – (433) и (411). График энергии связи для поверхности (100) не имеет яр-

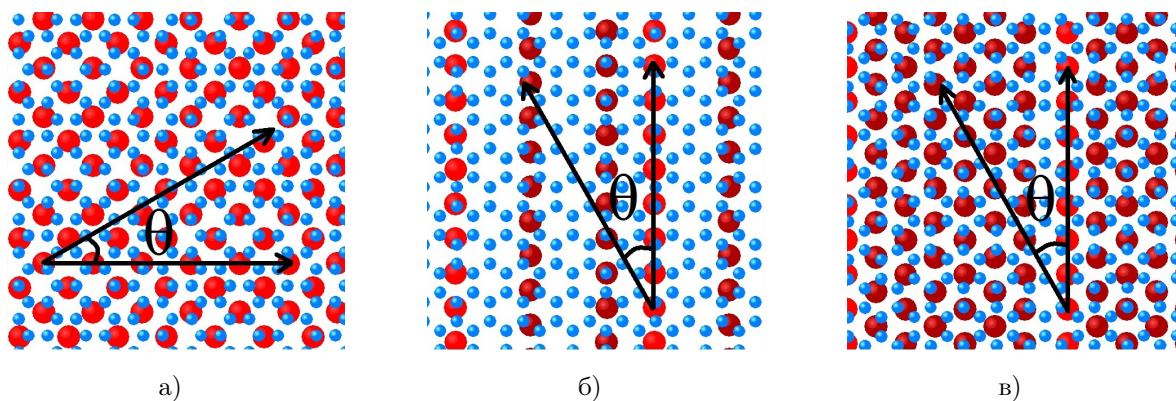


Рис. 11: Отсчёт угла  $\theta$  для поверхностей меди а) (100), б) (411), в) (433). Синие – атомы углерода, красные – атомы меди, тёмно-красные – нижележащие атомы меди.

ко выраженного минимума, однако можно сказать, что наиболее предпочтительными являются ориентации соответствующие  $\theta \approx 15^\circ$ . В случае поверхностей (411) и (433) наблюдается по одному глубокому минимуму для углов  $\theta \approx 4^\circ$  и  $\theta \approx 1^\circ$  соответственно, что может свидетельствовать о хорошей сонаправленности графеновых доменов на этих поверхностях.

Для поверхностей (100), (411) и (433) наблюдается линейчатая муаровая структура графена. Суперструктура графена для наиболее энергетически выгодных ориентаций на поверхностях (100), (411) и (433) изображена на Рис. 12.

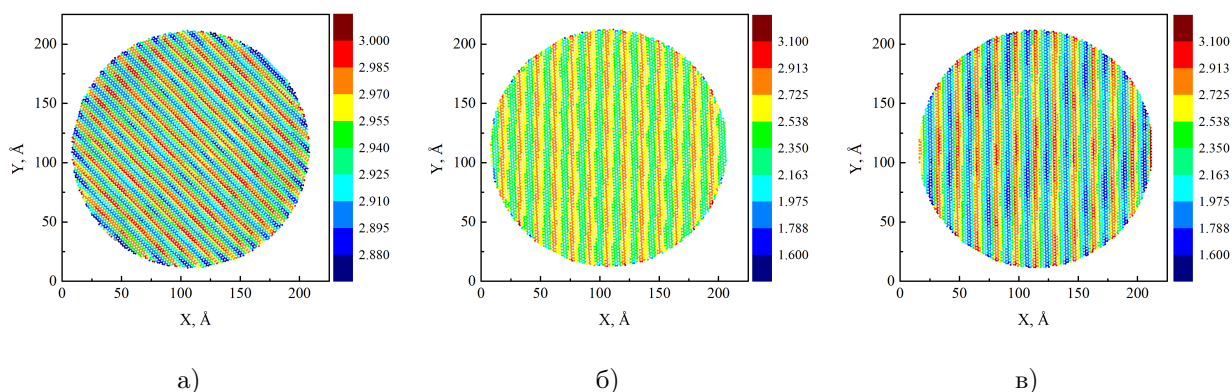


Рис. 12: Муаровые структуры графена. а) Поверхность (100),  $\theta = 15^\circ$ . б) Поверхность (411),  $\theta = 4^\circ$ . в) Поверхность (433),  $\theta = 1^\circ$ .

Для поверхности (100) период суперструктуры равен  $12.8 \text{ \AA}$  (Рис. 12а)), что совпадает с экспериментальными данными [19], и вызван небольшим несовпадением периодов кристаллических решёток графена и поверхности меди (100). Для поверхностей (411) и (433) (Рис. 12б), 12в)) деформации

графена вызваны ступенчатостью поверхностей меди (411) и (433). Размер и направление ступеней на поверхностях меди (411) и (433) совпадает с размером и направлением деформаций графена (Рис. 13).

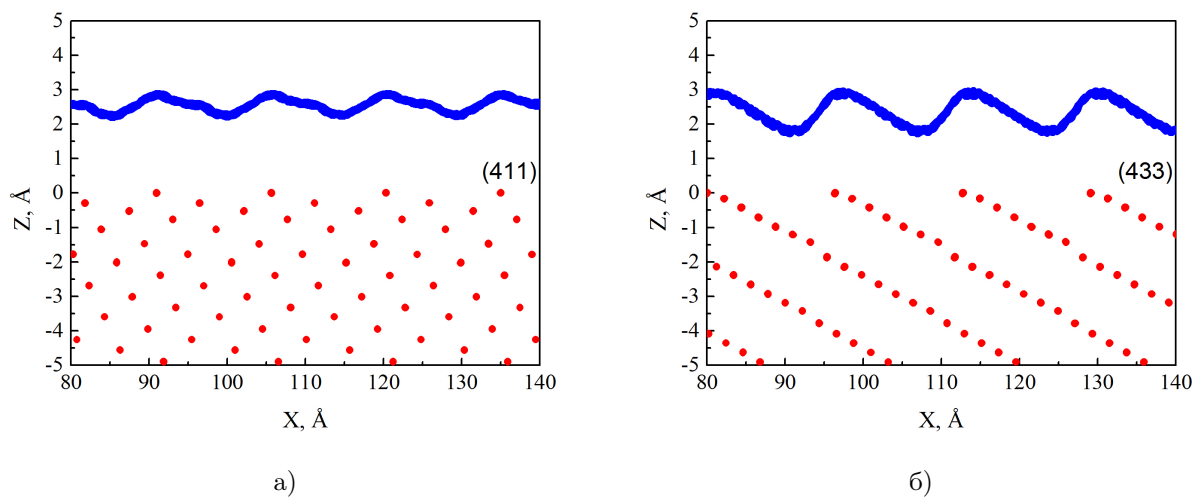


Рис. 13: Муаровые структуры графена (вид сбоку) на поверхностях а) (411) и б) (433).

## Заключение

В ходе выполнения работы было изучено взаимодействие графена с поверхностью меди методом молекулярной динамики. Был исследован потенциал Леннарда-Джонса как потенциал взаимодействия медь-углерод и найдена область допустимых значений его параметров. Были найдены энергии связи и расстояния от поверхности до графена для различных параметров потенциала медь-углерод и различных ориентаций графена на поверхности меди (111) и найдены предпочтительные ориентации. Для выбранного набора параметров потенциала были найдены энергии связи графена с поверхностями меди (100), (411), (433). Также были изучены муаровые суперструктуры графена на поверхностях меди. Полученные результаты показывают, что потенциал Леннарда-Джонса может быть успешно использован в качестве потенциала взаимодействия медь-углерод, что даёт возможность изучать разнообразные структуры состоящие из графена и металлов с помощью метода молекулярной динамики.

## Приложение

### Программная реализация алгоритма молекулярной динамики

PROGRAM MD

ввод параметров

задание начальных положений согласно кристаллической структуре

задание начальных скоростей согласно заданной температуре

DO WHILE ( $t < \mathcal{T}$ )

нахождение кинетической энергии атомов  $E_{kin}$

$$v_{\xi_M} = v_{\xi_M} + G_M \frac{\Delta t}{4}$$

DO k=M-1, 1

$$v_{\xi_k} = (v_{\xi_k} \exp(-v_{\xi_k} \frac{\Delta t}{8}) + G_k \frac{\Delta t}{4}) \exp(-v_{\xi_k} \frac{\Delta t}{8})$$

END DO

$$sc = \exp(-v_{\xi_1} \frac{\Delta t}{2})$$

$$E_{kin} = E_{kin} sc^2$$

DO k=1, M-1

$$v_{\xi_k} = (v_{\xi_k} \exp(-v_{\xi_k} \frac{\Delta t}{8}) + G_k \frac{\Delta t}{4}) \exp(-v_{\xi_k} \frac{\Delta t}{8})$$

END DO

$$v_{\xi_M} = v_{\xi_M} + G_M \frac{\Delta t}{4}$$

$$\vec{v}_i = sc \vec{v}_i$$

$$\vec{v}_i = \vec{v}_i + \frac{\vec{F}_i \Delta t}{m_i}$$

$$\vec{r}_i = \vec{r}_i + \vec{v}_i \Delta t$$

определение взаимодействующих атомов

вычисление энергии взаимодействия  $E_{bin}$  и сил взаимодействия  $\vec{F}_i$

$$\vec{v}_i = \vec{v}_i + \frac{\vec{F}_i \Delta t}{m_i}$$

нахождение кинетической энергии атомов  $E_{kin}$

$$v_{\xi_M} = v_{\xi_M} + G_M \frac{\Delta t}{4}$$

DO k=M-1, 1

$$v_{\xi_k} = (v_{\xi_k} \exp(-v_{\xi_k} \frac{\Delta t}{8}) + G_k \frac{\Delta t}{4}) \exp(-v_{\xi_k} \frac{\Delta t}{8})$$

END DO

$$sc = \exp(-v_{\xi_1} \frac{\Delta t}{2})$$

$$E_{kin} = E_{kin} sc^2$$

DO k=1, M-1



$$v_{\xi_k} = (v_{\xi_k} \exp(-v_{\xi_k} \frac{\Delta t}{8}) + G_k \frac{\Delta t}{4}) \exp(-v_{\xi_k} \frac{\Delta t}{8})$$

END DO

$$v_{\xi_M} = v_{\xi_M} + G_M \frac{\Delta t}{4}$$

$$\vec{v}_i = sc\vec{v}_i$$

END DO

Вывод результата

END PROGRAM MD

## Список литературы

- [1] H.W. Kroto, J.R.Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, Bckminsterfullerene, *Nature* **318**, 162 (1985)
- [2] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* **354**, 56 (1991)
- [3] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, High resolution electron microscope observations of graphitized carbon fibers, *Carbon* **14**, 133 (1976)
- [4] Р.А. Буянов, В.В. Чесноков, А.Д. Афанасьев, В.С. Бабенко, Кинетика и катализ 1977, т. 18, с. 1021.
- [5] A.K. Geim, P. Kim, Carbon Wonderland, *Scientific American* **298**, 90-97 (2008)
- [6] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, and A.A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* **306**, 666 (2004)
- [7] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, and A.A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature* **438**, 197 (2005)
- [8] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, and A.K. Geim, Two-dimensional atomic crystals, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102** 10451 (2005)
- [9] C.-H. Seah, S.-P. Chai, A.R. Mohamed, Mechanisms of graphene growth by chemical vapour deposition on transition metals, *Carbon* **70**, 1 (2014)
- [10] X. Li, W. Cai, L. Colombo, and R.S. Ruoff, Evolution of Graphene Growth on Ni and Cu by Carbon Isotope Labeling, *Nano Lett.* **9**, 4268 (2009)
- [11] X. Li, C.W. Magnuson, A. Venugopal, J. An, J.W. Suk, B. Han, M. Borysiak, W. Cai, A. Velamakanni, Y. Zhu, L. Fu, E.M. Vogel, E. Voelkl, L. Colombo, and R.S. Ruoff, Graphene Films with Large Domain Size by a Two-Step Chemical Vapor Deposition Process, *Nano Lett.* **10**, 4328 (2010)

- [12] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.P.R. Peres, K.S. Novoselov, and A.K. Geim, The electronic properties of graphene, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009)
- [13] И.В. Антонова, Современные тенденции развития технологий выращивания графена методом химического осаждения паров на медных подложках, *УФН* **183**, 10 (2013)
- [14] C.-H. Seah, B. Vigolo, S.-P. Chai, S. Ichikawa, Simultaneous growth of monolayer graphene on Ni-Cu bimetallic catalyst by atmospheric pressure CVD process, *RSC Adv.* **6**, 41447 (2016)
- [15] L. Tao, J. Lee, H. Chou, M. Holt, R.S. Ruoff, and D. Akinwande, Synthesis of High Quality Monolayer Graphene at Reduced Temperature on Hydrogen-Enriched Evaporated Copper (111) Films, *ACS Nano* **6**, 2319 (2012)
- [16] J.D. Wood, S.W. Schmucker, A.S. Lyons, E. Pop, and J.W. Lyding, Effects of Polycrystalline Cu Substrate on Graphene Growth by Chemical Vapor Deposition, *Nano Lett.* **11**, 4547 (2011)
- [17] L. Gao, J.R. Guest, and N.P. Guisinger, Epitaxial Graphene on Cu(111), *Nano Lett.* **10**, 3512 (2010)
- [18] P. Süle, M. Szendrő, C. Hwang, L. Tapasztó, Rotation misorientated graphene moire superlattices on Cu(111): classical molecular dynamics simulations and scanning tunneling microscopy studies, *Carbon* **77**, 1082 (2014)
- [19] R. He, L. Zhao, N. Petrone, K. S. Kim, M. Roth, J. Hone, P. Kim, A. Pasupathy, A. Pinczuk, Large Physisorption Strain in Chemical Vapor Deposition of Graphene on Copper Substrates, *Nano Lett.* **12**, 2751 (2012)
- [20] G. Giovannetti, P.A. Khomyakov, G. Brocks, V.M. Karpan, J. van den Brink, and P.J. Kelly, Phys. Doping Graphene with Metal Contacts, *Rev. Lett.* **101**, 026803 (2008)

- [21] M. Vanin, J.J. Mortensen, A.K. Kelkkanen, J.M. Garcia-Lastra, K.S. Thygesen, and K.W. Jacobsen, Graphene on metals: A van der Waals density functional study, *Phys. Rev. B* **81**, 081408(R) (2010)
- [22] T. Chanier and L. Henrard, From carbon atom to graphene on Cu(111): an ab-initio study, *Eur. Phys. J. B* **88**, 31 (2015)
- [23] Z. Xu and M.J. Buehler, Interface structure and mechanics between graphene and metal substrates: a first-principles study, *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 485301 (2010)
- [24] K. Takahashi, The growth of Fe clusters over graphene/Cu(111), *2D Mater.* **2**, 014001 (2015)
- [25] V.M. Karpan, G. Giovannetti, P.A. Khomyakov, M. Talanana, A.A. Starikov, M. Zwierzycki, J. van den Brink, G. Brocks, and P.J. Kelly, Graphite and Graphene as Perfect Spin Filters, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 176602 (2007)
- [26] Q. Wang, L. Wei, M. Sullivan, S.-W. Yang, and Y. Chen, A study of the growth-time effect on graphene layer number based on a Cu–Ni bilayer catalyst system, *RSC Adv.* **3**, 3046 (2013)
- [27] A.V. Zaretski, S.E. Root, A. Savchenko, E. Molokanova, A.D. Printz, L. Jibril, G. Arya, M. Mercola, D.J. Lipomi, Metallic Nanoislands on Graphene as Highly Sensitive Transducers of Mechanical, Biological, and Optical Signals, *Nano Lett.* **16**, 1375 (2016)
- [28] X. Shi, Q. Yin, and Y. Wei, A theoretical analysis of the surface dependent binding, peeling and folding of graphene on single crystal copper, *Carbon* **50**, 3055 (2012)
- [29] M. Fuentes-Cabrera, B.H. Rhodes, J.D. Fowlkes, A. López-Benzanilla, H. Terrones, M.L. Simpson, and P.D. Rack, Molecular dynamics study of the dewetting of copper on graphite and graphene: Implications for nanoscale self-assembly, *Phys. Rev. E* **83**, 041603 (2011)

- [30] H. Chen, W. Zhu, and Z. Zhang, Contrasting Behavior of Carbon Nucleation in the Initial Stages of Graphene Epitaxial Growth on Stepped Metal Surfaces, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 186101 (2010)
- [31] W. Chen, P. Cui, W. Zhu, E. Kaxiras, Y. Gao, and Z. Zhang, Atomistic mechanisms for bilayer growth of graphene on metal substrates, *Phys. Rev. B* **91**, 045408 (2015)
- [32] W.G. Hoover, Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions, *Phys. Rev. A* **31**, 3 (1985)
- [33] G.J. Martyna, M.E. Tuckerman, D.J. Tobias, M.L. Klein, Explicit reversible integrators for extended systems dynamics, *Molecular Physics* **87**, 5 (1996)
- [34] H.F. Trotter, Perturbation theory for semi-groups of linear operators, *Proc. Amer. math. Soc.* **10**, 545 (1959)
- [35] J. Tersoff, New empirical approach for the structure and energy of covalent systems, *Phys. Rev. B* **37**, 6991 (1988)
- [36] D.W. Brenner, Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films, *Phys. Rev. B* **42**, 9458 (1990)
- [37] F. Cleri, V. Rosato, Tight-binding potentials for transition metals and alloys, *Phys. Rev. B* **48**, 22 (1993)
- [38] A.V. Sidorenkov, S.V. Kolesnikov, A.M. Saletsky, Molecular dynamics simulation of graphene on Cu(111) with different Lennard-Jones parameters, arXiv:1605.01594 (2016)