

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

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

**«Моделирование графена на поверхности меди при различных
потенциалах взаимодействия углерод-медь»**

Выполнил студент
205М 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
2018

Содержание

Введение	4
1 Методы получения графена и исследования его свойств (обзор литературы)	6
1.1 Получение графена	7
1.2 Экспериментальные методы исследования графена	8
1.3 Теоретические методы исследования графена	9
Постановка задачи	12
2 Методика моделирования	13
2.1 Моделирование NVE ансамбля методом молекулярной динамики	13
2.2 Моделирование NVT ансамбля методом молекулярной динамики	14
2.3 Метод молекулярной статики	15
2.4 Потенциалы межатомного взаимодействия	16
2.5 Методика поиска параметров потенциалов межатомного взаимодействия	18
3 Поиск потенциала взаимодействия медь-углерод	20
3.1 Муаровая структура графена на поверхности меди (111)	20
3.2 Модифицированный потенциал Леннарда-Джонса	23
3.3 Модифицированный потенциал Морзе	24
4 Изучение одиночного атома и димера меди на поверхности графена	28
4.1 Атом меди на поверхности графена	28
4.1.1 Один атом меди на свободном графене	29
4.1.2 Один атом меди на графене на поверхности меди(111)	31
4.2 Взаимодействие двух атомов меди на графене	33

4.3	Димер меди на поверхности графена	36
4.3.1	Димер меди на свободном графене	36
4.3.2	Диффузия димера меди на графене	36
	Выводы	39
	Список литературы	40

Введение

Углерод – уникальный элемент, из которого могут формироваться самые разнообразные структуры. Одной из таких структур является графен. Графен – это двумерный кристалл, состоящий из атомов углерода, выстроенных в гексагональную решетку (Рис.1а). Графен был впервые получен в 2005 году [1–4] и в настоящий момент является популярным объектом для изучения из-за его удивительных физических свойств. Среди них высокая прочность, устойчивость, высокая теплопроводность и электропроводность, непроницаемость для молекул и высокая чувствительность к внешним воздействиям. Графен может стать основным материалом в электронике будущего, на его основе возможно сделать новые типы конденсаторов, транзисторов, диодов. Графен так же может использоваться в различных оптических и биологических детекторах. Этот материал так же имеет огромное значение и для теоретической физики, так как обладает уникальной электронной структурой. Благодаря этому в графене достаточно легко наблюдать квантовые релятивистские эффекты в лабораторных условиях. Графен является отличной модельной системой для изучения квантовой электродинамики, и будучи двумерным материалом, он также позволяет изучать эффекты, связанные с размерностью пространства. Графен – удивительный материал имеющий огромное количество потенциальных приложений, однако основной проблемой является то, что метода получения листов однослойного графена большого размера без дефектов пока нет. На сегодняшний день бездефектный лист графена имеет максимальный размер порядка нескольких миллиметров (Рис. 1б). В ходе получения графена несколько таких фрагментов сращиваются в один (Рис. 1в), поэтому листы большего размера имеют доменную структуру. Наличие доменных стенок меняет электронную структуру и существенно уменьшает электропроводность графена.

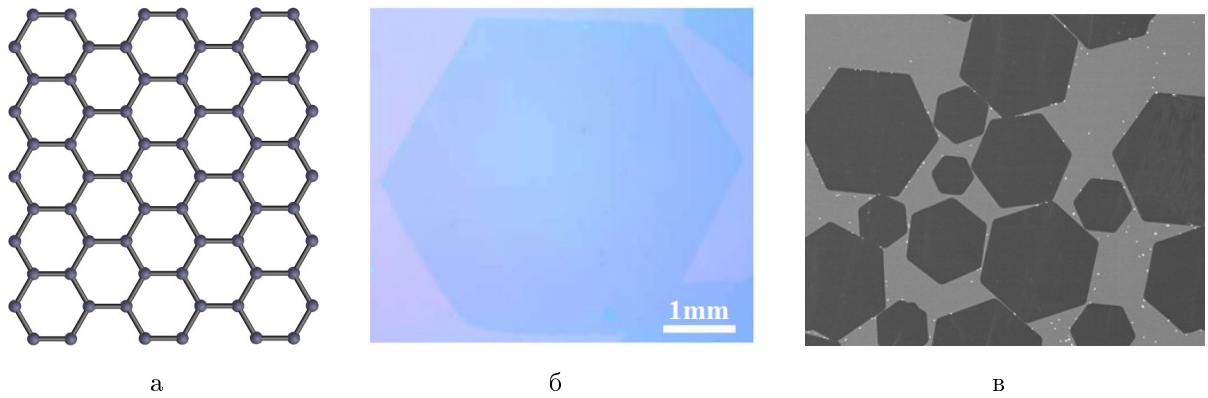


Рис. 1: а) Кристаллическая решетка графена. б) Изображение графенового домена, выращенного на медной подложке [5]. в) Изображение медной подложки с несколькими однослойными графеновыми доменами [6].

Данная работа посвящена изучению графена на поверхности меди (111) методом молекулярной динамики. В работе также рассмотрена адсорбция и диффузия атома меди и медного димера на графене.

1 Методы получения графена и исследования его свойств (обзор литературы)

Впервые графен был получен и изучен экспериментально в 2005 году Геймом и Новосёловым. За новаторские эксперименты с графеном Гейм и Новосёлов были удостоены Нобелевской премии по физике 2010 года. С этого момента графен стал одним из самых популярных объектов исследования. Однако графен изучался теоретически задолго до его получения в лаборатории как составная часть графита, который состоит из листов графена сложенных в стопку (Рис. 2а). Считалось, что получение графена в чистом виде является практически невыполнимой задачей, так как двумерные кристаллы не могут существовать в свободном состоянии, температурные флуктуации любой конечной температуры приводят к деформации и разрушению двумерного кристалла. Поэтому графену долгое время не уделялось должного внимания. К изучению графена вернулись после открытия фуллеренов [7] (Рис. 2б) и углеродных нанотрубок [8] (Рис. 2в). Сегодня свойства графена изучаются всеми возможными способами: экспериментально, теоретически и методами численного моделирования.

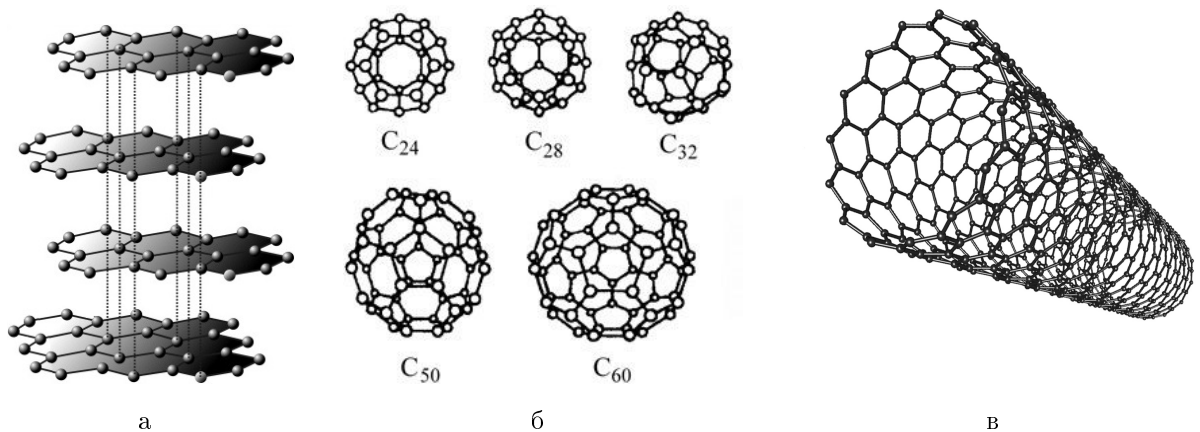


Рис. 2: а) Кристаллическая решетка графита. б) Фуллерены – молекулярные соединения составленные из трёхкоординированных атомов углерода. в) Углеродная нанортубка представляет собой свернутый в трубку графен.

1.1 Получение графена

Для получения графена он должен быть закреплен на какой-либо поверхности, иначе он свернется в трубку под действием тепловых колебаний и образует углеродную нанотрубку. Как оказалось, даже очень слабого взаимодействия с поверхностью хватает для удержания графена в плоском состоянии. При этом графен не теряет своих свойств из-за взаимодействия с поверхностью, и эти свойства могут быть изучены экспериментально и в перспективе использованы в технологических приложениях.

Исторически первым методом получения графена был метод микромеханического расслоения или метод клейкой ленты (Рис. 3а) [1]. С помощью клейкой ленты от графита отщепляются несколько верхних атомных слоев. Потом клейкая лента прижимается к подложке из оксида кремния и убирается, на подложке остаются небольшие чешуйки графена (Рис. 3б). На поверхности помимо однослойных листов графена обычно остается и чешуйки с большим количеством слоев графена. У метода клейкой ленты есть много недостатков. Однослойных листов графена получается очень мало по сравнению с количеством многослойных чешуек, метод сложно масштабировать, а получаемые чешуйки графена слишком малы для технологических приложений.

Наилучшим методом получения высококачественных листов графена на сегодняшний день является метод химического осаждения из газовой фазы. 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. 4). В качестве подложки для роста графена могут применяться кристаллы различных металлов, однако наиболее перспективным является медь. При определённых условиях на поверхности меди растёт только однослойный графен, а также используя именно медную подложку были получены самые большие листы бездефектного графена [5]. Проблема этого метода заключается в том, что отдельные домены графена слишком малы, и получающийся сплошной лист имеет дефекты на границах

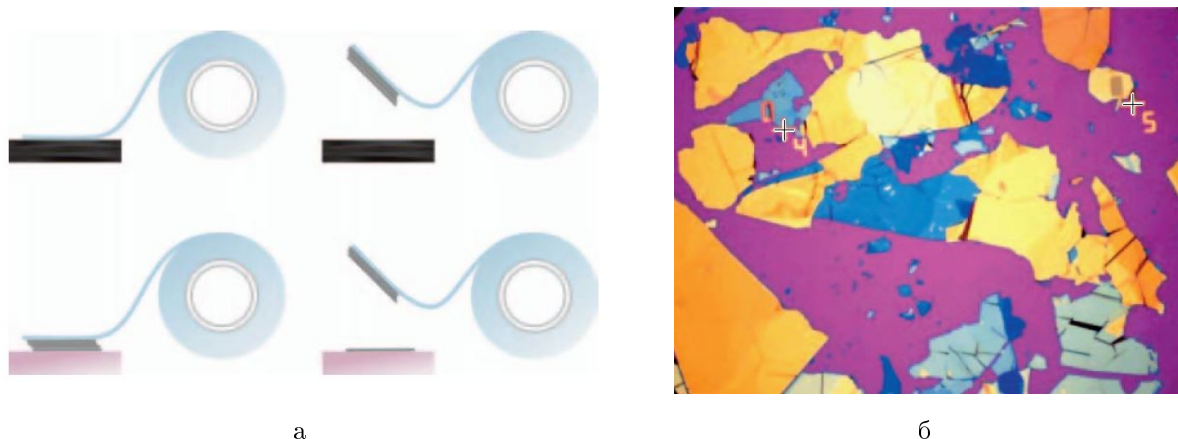


Рис. 3: а) Микромеханическое расслоение графита. Клейкая лента используется, чтобы отщипить несколько верхних слоев графита от кристалла. Лента с чешуйками прижимается к подложке, некоторые чешуйки остаются на подложке. б) Графитовые чешуйки на поверхности SiO_2 (фиолетовый). Цвета отвечают чешуйкам разной толщины, от 100 нм (желтый) до нескольких нанометров (наиболее близкие к фиолетовому) [1].

доменов. Другим недостатком этого метода является то, что он требует сложного оборудования для его реализации.

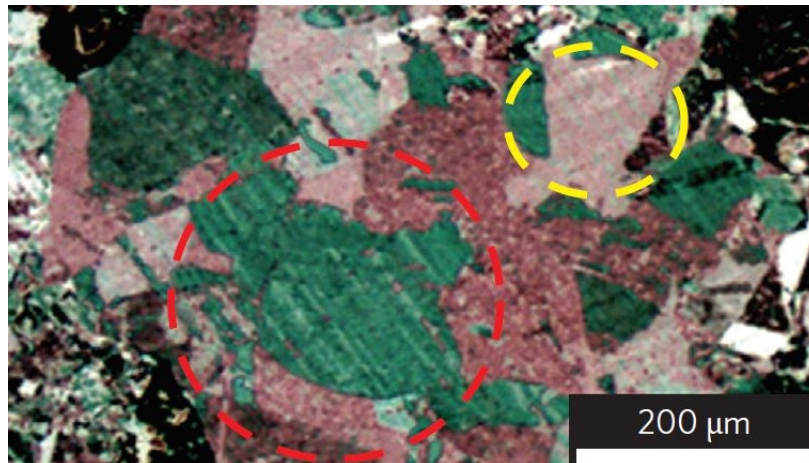


Рис. 4: Изображение доменов однослойного графенового листа полученное применением жидкокристаллического материала [9]. Молекулы жидкого кристалла ориентируются согласно кристаллической решетке графена. Разным цветам на картинке соответствуют разные домены графена.

1.2 Экспериментальные методы исследования графена

Для исследования графена применяется большое количество экспериментальных методов. Часто применяется оптическая микроскопия. Графен

впервые был найден с помощью оптического микроскопа, как оказалось на кремниевой подложке покрытой оксидом кремния монослой графена могут обеспечивать оптический контраст до 15 % для некоторых длин волн падающего света [1]. С помощью оптической микроскопии можно не только искать монослой графена на подложке, покрыв графен слоем жидкого кристалла можно исследовать доменную структуру листа графена [9]. Также для исследования графена часто применяется спектроскопия комбинационного рассеяния. В комбинации с использованием различных изотопов углерода она позволяет исследовать процесс роста графена [10]. Оптические методы хороши тем, что позволяют исследовать большие площади поверхности подложки, однако разрешение ограничено длиной волны света оптического диапазона. Для исследования более мелких деталей, таких как дефекты кристалла, границы листов графена, складки, деформации графена, используются электронный, туннельный или атомно-силовой микроскопы. С помощью сканирующего туннельного микроскопа можно наблюдать муаровую структуру графена (графен на плоской кристаллической поверхности не идеально ровный) [11, 12] (Рис. 5). С помощью атомно-силового микроскопа также можно изучить и упругие свойства графена [13]. Для исследования взаимодействия графена с подложкой могут быть использованы и прямые методы. Например, энергия адгезии графена на поверхности меди измерена путем механического отслоения графена с этой поверхности [14]. Поставлено большое количество экспериментов, направленных на изучение проводимости, теплопроводности, электронной структуры графена и многого другого.

1.3 Теоретические методы исследования графена

Многие свойства графена были предсказаны теоретически несколько десятилетий назад, среди них – высокая электропроводность и теплопроводность этого материала; была изучена его электронная структура [15–18]. Однако изучить графен теоретически можно далеко не во всех случаях, для сложных атомных структур получение аналитических решений многих задач становятся невозможным. В этих случаях применяются методы

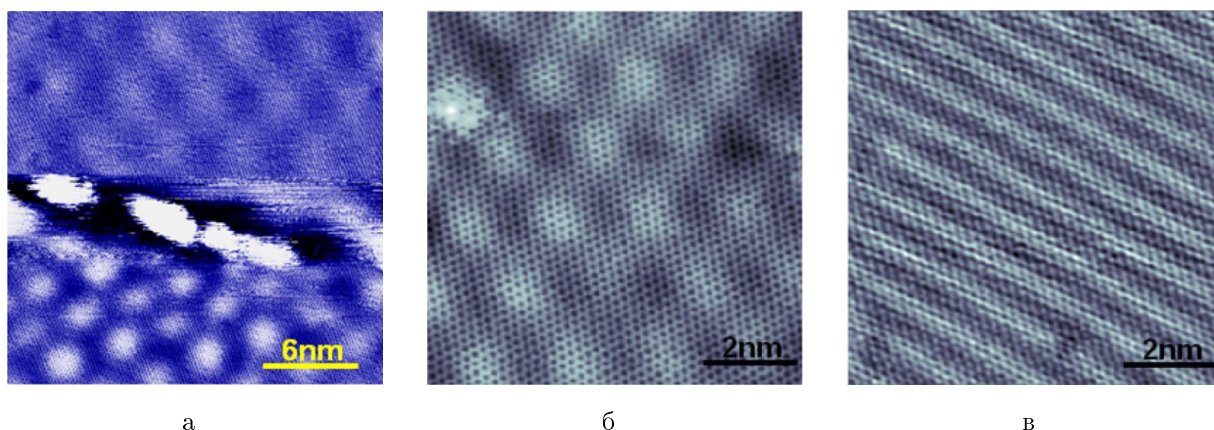


Рис. 5: Изображения муаровой структуры графена [11] – а) и б) на поверхности меди (111), в) на поверхности меди (100).

компьютерного моделирования такие как метод функционала электронной плотности [19–21] и метод молекулярной динамики [21–24].

Метод функционала электронной плотности относится к первопринципным расчётам, он заключается в численном решении уравнений Кона-Шема и нахождении электронной плотности и энергии основного состояния соответствующих расположению ядер атомов [25]. Исследование графена на поверхности металлов этим методом сопряжены с несколькими сложностями. Во-первых, метод функционала электронной плотности имеет большую вычислительную сложность, из-за неё он применим для моделирования небольших атомных структур с числом атомов порядка сотни. Это означает, что смоделировать муаровую структуру графена на поверхности меди (111) не получится, так как для этого понадобится вычислительная ячейка со слишком большим количеством атомов. Во-вторых, взаимодействие углерода с металлами очень слабое, поэтому погрешности данного метода сильно влияют на результат при исследовании графена на поверхности металлов.

Другим распространенным методом численного моделирования является классическая молекулярная динамика. Он основан на численном решении классических уравнений движения атомов. Этот метод позволяет моделировать динамику системы с сотнями тысяч атомов на временах до микросекунд. В этом методе используется механика Ньютона, исходной

информацией о моделируемой системе атомов является знание сил действующих на атомы. Силы в методе молекулярной динамики определяются межатомными потенциалами взаимодействия. Для многих материалов и разнообразных молекул были найдены межатомные потенциалы хорошо моделирующие их механические, термодинамические и химические свойства. Однако потенциал взаимодействия между атомами графена и атомами металлов, который правильно воспроизводит муаровую структуру графена, энергию связи и расстояние между графеном и подложкой, не найден. А ведь именно металлические поверхности, и поверхность меди особенно, являются наиболее удачными для выращивания графена методом химического осаждения из газовой фазы.

Постановка задачи

Целью данной работы является поиск потенциала межатомного взаимодействия атомов углерода графена с атомами меди для его использования в методе молекулярной динамики. Искомый потенциал должен правильно воспроизводить муаровую структуру графена и энергию адсорбции графенового листа на поверхности меди (111). Также необходимо проверить применимость найденного потенциала для моделирования атомов меди адсорбированных на графене на поверхности меди. Для адсорбированных атомов меди нужно найти энергетически выгодные положения, энергии адсорбции, диффузионные барьеры и исследовать диффузию при различных температурах. Исследование предполагается проводить методом классической молекулярной динамики.

2 Методика моделирования

В данной работе в качестве метода исследования взаимодействия графена с медью был выбран метод классической молекулярной динамики (МД). Суть метода МД заключается в численном моделировании движения атомов исследуемой системы. При этом атомы рассматриваются как взаимодействующие материальные точки подчиняющиеся классической механике Ньютона. Силы в классическом методе МД являются потенциальными и определяются потенциалами межатомного взаимодействия, знание которых является исходной информацией в данном методе. Потенциалы межатомного взаимодействия могут быть найдены различными путями: выведены теоретически, найдены экспериментально или получены путем численного моделирования. Методом МД могут быть вычислены энергетически выгодное расположение атомов системы, упругие свойства изучаемого объекта, термические свойства, скорость диффузии и многое другое.

Для реализации метода МД был написан программный код на языке FORTRAN 90 [26].

2.1 Моделирование NVE ансамбля методом молекулярной динамики

Для моделирования методом молекулярной динамики NVE ансамбля, то есть системы атомов при сохраняющейся полной механической энергии, необходимо решить систему уравнений Ньютона для атомов системы.

$$\ddot{\vec{r}}_i = \frac{\vec{F}_i}{m_i}, \quad i = \overline{1, N}, \quad (1)$$

где N – количество атомов; \vec{r}_i , m_i – их координаты и массы; $\vec{F}_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = -\frac{\partial V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}{\partial \vec{r}_i}$ – потенциальные силы межатомного взаимодействия, V – потенциальная энергия взаимодействия атомов между собой.

Существует множество способов численного решения данной системы уравнений, наиболее используемым в методе МД является скоростной ал-

горитм Верле.

$$\begin{aligned}\vec{r}_i(t + \Delta t) &= \vec{r}_i(t) + \vec{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2} \frac{\vec{F}_i(t)}{m_i} \Delta t^2, \\ \vec{v}_i(t + \Delta t) &= \vec{v}_i(t) + \frac{\vec{F}_i(t + \Delta t) + \vec{F}_i(t)}{2m_i} \Delta t,\end{aligned}\quad (2)$$

где $\vec{v}_i = \dot{\vec{r}}_i$ – скорости атомов, Δt – шаг интегрирования по времени. При этом в системе сохраняется полная механическая энергия E_{tot} .

$$E_{tot} = \sum_{i=0}^N \frac{m_i \vec{v}_i^2}{2} + V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N).\quad (3)$$

2.2 Моделирование NVT ансамбля методом молекулярной динамики

Часто интерес представляют системы при постоянной температуре (NVT ансамбли). Для реализации моделирования системы атомов при постоянной температуре в алгоритм МД добавляют термостат, который является методом регулирования кинетической энергии системы. Существует множество различных термостатов, в данной работе используется цепочка термостатов Нозе-Гувера. Использование цепочки термостатов Нозе-Гувера сводится к видоизменению уравнений движения атомов:

$$\begin{aligned}\dot{\vec{r}}_i &= \frac{\vec{p}_i}{m_i}, & \dot{\vec{p}}_i &= \vec{F}_i - \frac{p_{\xi_1}}{Q} \vec{p}_i, & i &= \overline{1, N}, \\ \dot{\xi}_k &= \frac{p_{\xi_k}}{Q_k}, & k &= \overline{1, M}, \\ \dot{p}_{\xi_1} &= \left(\sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{m_i} - Lk_B T_0 \right) - \frac{p_{\xi_2}}{Q_2} p_{\xi_1}, \\ \dot{p}_{\xi_k} &= \left(\frac{p_{\xi_{k-1}}^2}{Q_{k-1}} - k_B T_0 \right) - \frac{p_{\xi_{k+1}}}{Q_{k+1}} p_{\xi_k}, & k &= \overline{2, M-1}, \\ \dot{p}_{\xi_M} &= \left(\frac{p_{\xi_{M-1}}^2}{Q_{M-1}} - k_B T_0 \right),\end{aligned}\quad (4)$$

где N – количество атомов, $L = 3N - N_c$ – число степеней свободы (N_c – количество связей налагаемых на систему), M – длина цепи термостатов Нозе-Гувера, k_B – постоянная Больцмана, T_0 – поддерживаемая температура. Каждое звено в цепочке термостатов Нозе-Гувера представляет собой виртуальную частицу двигающуюся в одномерном пространстве. Первое звено связано с атомной системой, второе звено с первым, третье – со вторым и так далее, ξ_k, p_{ξ_k}, Q_k – координаты, импульсы и массы этих виртуальных частиц.

Использование цепочки термостатов Нозе-Гувера даёт каноническое распределение частиц по скоростям, при этом мгновенная температура системы атомов $T(t) = \frac{1}{Lk_B} \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{m_i}$ колеблется около значения T_0 .

Алгоритм численного решения системы уравнений (4) отличается от алгоритма Верле расчётом скоростей и координат цепочки термостатов и масштабированием скоростей атомов [27].

2.3 Метод молекулярной статики

Важной задачей в исследовании атомных систем является нахождение наиболее энергетически выгодного взаимного расположения атомов, то есть минимизация потенциальной энергии $V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ системы взаимодействующих атомов. Для решения этой задачи можно применить метод молекулярной статики. Он заключается в изменении алгоритма МД – скорости атомов после каждого шага интегрирования изменяются следующим образом:

$$\vec{v}_i \rightarrow \begin{cases} \frac{(\vec{v}_i, \vec{F}_i) \vec{F}_i}{\vec{F}_i^2}, & \text{если } (\vec{v}_i, \vec{F}_i) > 0; \\ 0, & \text{если } (\vec{v}_i, \vec{F}_i) \leq 0. \end{cases} \quad (5)$$

Таким образом, атомы двигаются по направлению силы к конфигурации атомов с минимальной энергией. То есть, алгоритм молекулярной статики это метод градиентного спуска сформулированный в терминах механики, так как $\vec{F}_i = -\frac{\partial V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}{\partial \vec{r}_i}$.

2.4 Потенциалы межатомного взаимодействия

В данной работе для описания взаимодействия атомов углерода между собой был использован потенциал Терсоффа-Бренера [28, 29], в таблице 1 приведены его параметры.

Таблица 1: Параметры потенциала Терсофа-Бренера [29].

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

Потенциал Терсофа-Бренера выражает энергию связи атома углерода через положение в пространстве соседних атомов следующим образом:

$$V_{TB} = \sum_i \sum_{j>i} (V_R(r_{ij}) - \bar{B}_{ij} \cdot V_A(r_{ij})), \quad (6)$$

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

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

где r_{ij} – расстояние между атомами с номерами i и j . Для ограничения области взаимодействия атомов используется функция обрезания $f_c(r_{ij})$, которая плавно уменьшает потенциал взаимодействия до нуля на расстояниях от $R^{(1)}$ до $R^{(2)}$:

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & \text{если } r_{ij} < R_{TB}^{(1)}, \\ \frac{1}{2} \left\{ 1 + \cos \left[\frac{\pi(r_{ij}-R_{TB}^{(1)})}{(R_{TB}^{(2)}-R_{TB}^{(1)})} \right] \right\}, & \text{если } R_{TB}^{(1)} \leq r_{ij} \leq R_{TB}^{(2)}, \\ 0, & \text{если } r_{ij} > R_{TB}^{(2)}. \end{cases} \quad (7)$$

Параметр взаимодействия с несколькими атомами имеет симметричный

вид $\bar{B}_{ij} = \frac{1}{2}(B_{ij} + B_{ji})$, где

$$B_{ij} = \left(1 + \sum_{k \neq j} G(\theta_{ijk}) f_c(r_{ik}) \right)^{-\delta}, \quad (8)$$

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

где k – номер соседнего атома для атома под номером i , и не равный j ; θ_{ijk} – угол между связями $i - j$ и $i - k$; a_0, c_0, d_0 – параметры, значения которых приведены в таблице 1.

В качестве потенциала взаимодействия атомов меди между собой использован потенциал Розато-Жиллопа-Легранда [30]:

$$V_{RGL} = \sum_i \left(E_i^{(R)} + E_i^{(B)} \right), \quad (9)$$

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

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

V_{RGL} – полная энергия связи атомов меди, $E_i^{(R)}$ – энергия отталкивания, $E_i^{(B)}$ – энергия притяжения, A, ξ, 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 (7) с радиусами обрезания приведенными в таблице 2.

Таблица 2: Параметры потенциала Розато-Жиллопа-Легранда для меди [31].

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

В качестве потенциала взаимодействия атомов меди с атомами углерода в графене были опробованы модифицированные потенциалы Леннарда-Джонса (10) и Морзе (11).

$$V_{MLJ} = \sum_i \sum_j 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 |\cos(\varphi_{ij})|^\delta \right) f_c(r_{ij}), \quad (10)$$

$$V_{MM} = \sum_i \sum_j D \left(e^{-2\alpha(r_{ij}-r_0)} - 2e^{-\alpha(r_{ij}-r_0)} |\cos(\varphi_{ij})|^\delta \right) f_c(r_{ij}), \quad (11)$$

где индекс i нумерует атомы углерода в графене, а индекс j – атомы меди φ_{ij} – угол между нормалью \vec{n}_i к поверхности графена в области атома i и вектором \vec{r}_{ij} направленным от атома углерода i к атому меди j (Рис 6).

Нормалью \vec{n}_i считается единичный вектор, перпендикулярный плоскости проходящей через три атома соседних атому с номером i .

Найденные параметры данных потенциалов приведены далее в главе 3.

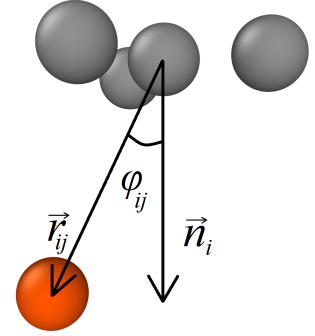


Рис. 6: Определение угла φ_{ij} .

2.5 Методика поиска параметров потенциалов межатомного взаимодействия

Чтобы найти оптимальные значения параметров потенциала межатомного взаимодействия нужно минимизировать квадратичную невязку E_{error} параметров моделируемой системы с экспериментально измеренными параметрами.

Пусть a_1, \dots, a_P – параметры потенциала, $b_1(a_1, \dots, a_P), \dots, b_Q(a_1, \dots, a_P)$ – параметры моделируемой системы с использованием набора параметров потенциала (a_1, \dots, a_P) , а $(b_1^{(0)}, \dots, b_P^{(0)})$ – параметры системы которые

должны воспроизводиться при моделировании. Тогда

$$E_{error}(a_1, \dots, a_P) = \sum_{i=1}^P \left(\frac{b_i(a_1, \dots, a_P)}{b_i^{(0)}} - 1 \right)^2. \quad (12)$$

Таким образом оптимальные значения параметров потенциала соответствуют минимуму функции E_{error} зависящей от P штук координат a_1, \dots, a_P .

В данной работе для нахождения минимума квадратичной невязки E_{error} был использован метод покоординатного спуска. Как и многие методы нахождения минимума, он сводится к построению траектории спуска. Сначала выбирается нулевое приближение $a_1^{(0)}, \dots, a_P^{(0)}$ – нулевая точка траектории, фиксируются все переменные кроме первой и находится минимум E_{error} как функции одной переменной a_1 , и соответствующее минимуму значение $a_1^{(1)}$. Первой точкой траектории тогда будет $a_1^{(1)}, a_2^{(0)}, \dots, a_P^{(0)}$. Далее фиксируются все переменные кроме второй, и минимизацией E_{error} находится вторая точка траектории спуска $a_1^{(1)}, a_2^{(1)}, a_3^{(0)}, \dots, a_P^{(0)}$. Так продолжается пока не будет найден минимум по последней координате a_P и не будет найдена точка $a_1^{(1)}, \dots, a_P^{(1)}$. Далее цикл по всем координатам повторяется пока не будет достигнута необходимая точность минимизации.

В качестве алгоритма нахождения минимума функции одной переменной $E_{error}(x)$ был взят метод золотого сечения. Он заключается в построении последовательности стягивающихся отрезков. Сначала выбирается отрезок $[a, b]$ на котором будет искаться минимум, на нём рассматриваются две точки x_1 и x_2 , если значение $E_{error}(a)$ или $E_{error}(x_1)$ минимально среди $E_{error}(a), E_{error}(x_1), E_{error}(x_2), E_{error}(b)$, то следующим отрезком выбирается $[a, x_2]$, если $E_{error}(b)$ или $E_{error}(x_2)$, то – $[x_1, b]$. Процедура продолжается для каждого последующего отрезка пока не будет достигнута необходимая точность. При этом точки x_1 и x_2 на каждом шаге выбираются согласно правилу золотого сечения: $\tau = \frac{b-a}{b-x_1} = \frac{b-x_1}{x_1-a} \Rightarrow \tau = \frac{1+\sqrt{5}}{2}$, таким образом на каждом следующем отрезке одна из точек x_1 и x_2 уже известна с предыдущего шага.

3 Поиск потенциала взаимодействия медь-углерод

Изучение взаимодействия графена с поверхностью меди (111) представляет большой интерес так как на данный момент именно на этой поверхности получается выращивать наиболее качественные листы графена. На текущий момент в качестве потенциала взаимодействия медь-углерод используются потенциал Леннарда-Джонса [23], потенциал Морзе [24] или потенциал Терсоффа-Бреннера [22]. Параметры этих потенциалов обычно выбираются так, чтобы соответствовать результатам квантовомеханических расчётов методом теории функционала электронной плотности. Каждый из этих потенциалов имеет свои недостатки. Потенциалы Леннарда-Джонса и Морзе – сферически симметричные, поэтому они неправильно воспроизводят муаровую структуру графена на поверхности меди, а потенциал Терсоффа-Бреннера имеет очень большое количество параметров, что затрудняет поиск их значений.

В данной работе предложены потенциалы (10) и (11) для описания взаимодействия медь-углерод. Для нахождения их параметров использовались экспериментально измеренные величины: энергия связи графенового листа с поверхностью меди, которая измерена путем механического отслоения графена с медной подложки, и размеры муаровой структуры графена на поверхности меди (111), которые измерены с помощью сканирующего туннельного микроскопа.

3.1 Муаровая структура графена на поверхности меди (111)

Графен на поверхности меди (111) оказывается не идеально плоским, некоторые области графена располагаются ближе к подложке, некоторые дальше (Рис. 7а). Это вызвано тем, что поверхность меди (111) тоже имеет гексагональную симметрию, но межатомные расстояния у графена и у меди немного отличаются – 2.46 Å у графена и 2.56 Å у меди (Рис.7б). Поэтому атомы углерода в графене располагаются в неэквивалентных позициях на поверхности меди (111) и следовательно лежат на различных расстояниях от подложки. Экспериментально установлено, что ближе к подложке нахо-

дятся атомы углерода расположенные точно над атомами меди, и дальше, когда атомы меди оказываются под пустыми центрами шестиугольников в кристалле графена (Рис. 7б). На одной и той же поверхности графен может иметь различные муаровые структуры, так как может быть расположен под различными углами γ , то есть повернут относительно оси перпендикулярной плоскости подложки (Рис. 7в,г).

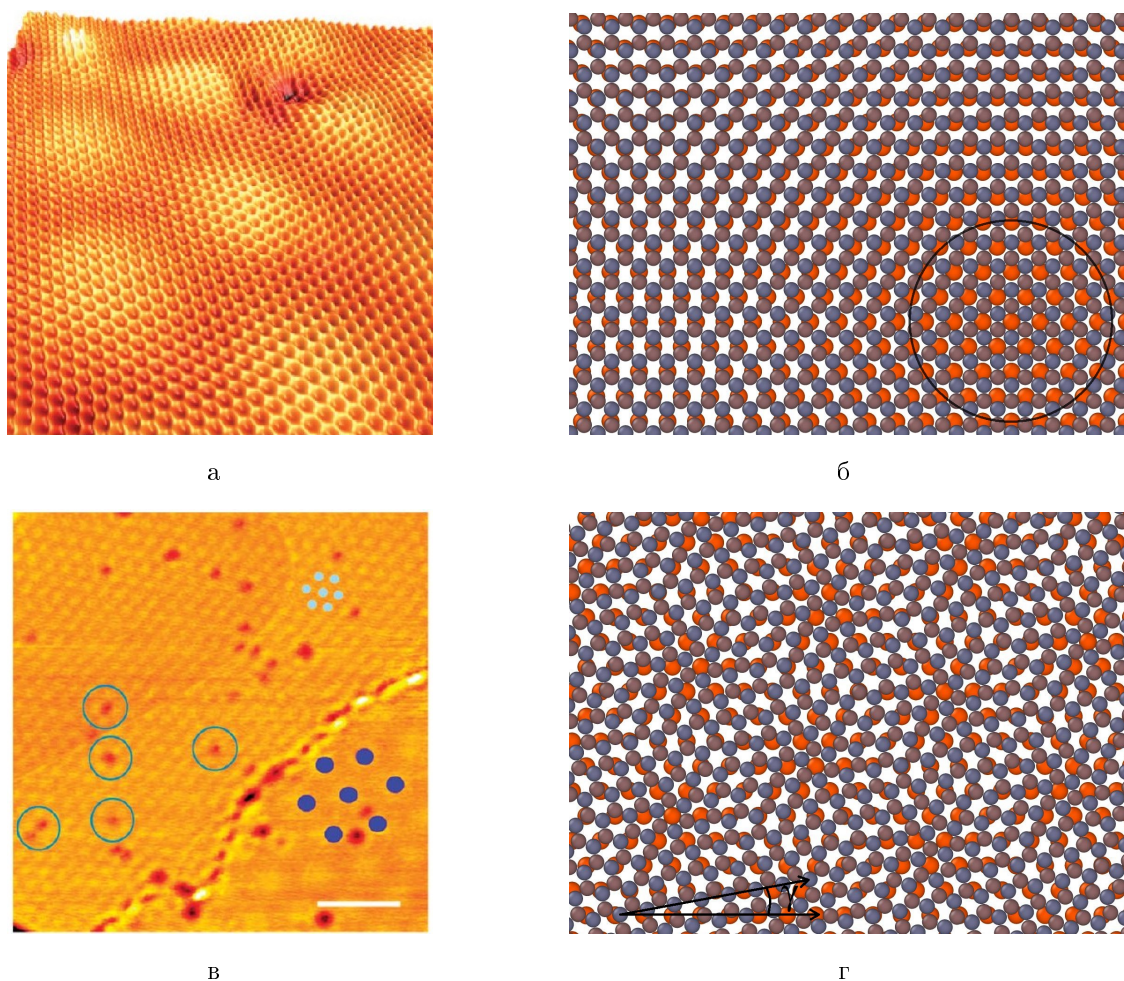
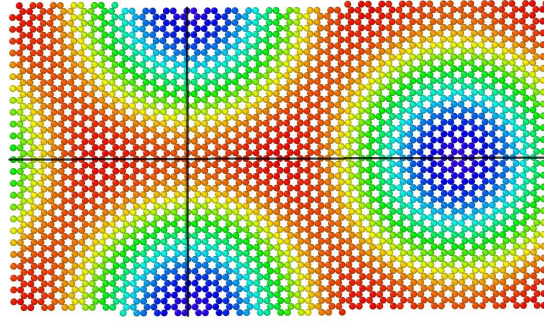


Рис. 7: а),в) Изображение муаровой структуры графена на поверхности меди полученное с помощью сканирующего туннельного микроскопа [12]. Разным муаровым структурам соответствуют разные ориентации графена относительно поверхности меди. б) Графен на поверхности меди (111) повернутый на угол $\gamma = 0^\circ$. Показан только верхний атомный слой меди. Черным кругом указана область в которой атомы меди располагаются под пустыми центрами шестиугольников кристаллической решетки графена. г) Графен на поверхности меди (111) повернутый на угол $\gamma = 10.4^\circ$.

Муаровая структура графена на поверхности меди (111) – следствие

наложения двух несовпадающих кристаллических решеток, она имеет гексагональную симметрию, а её период определяется разностью периодов решетки графена и поверхности меди (111). Однако расстояние от графена до поверхности меди определяется взаимодействием атомов меди с атомами углерода в графене. Экспериментально измерены разности расстояний от графена до поверхности меди (111) (перепад высот муаровой структуры) для углов поворота графена γ равных 0° и 10.4° , которые равны $0.35 \pm 0.10 \text{ \AA}$ и $0.15 \pm 0.05 \text{ \AA}$, соответственно [22].

Атомы графена, находящиеся точно над атомами меди располагаются ближе к подложке. Это свидетельствует о том, что искомый потенциал взаимодействия либо короткодействующий, либо не является сферически симметричным. В противном случае атомы углерода расположившиеся над атомами меди оказались бы дальше всех от поверхности, то есть муаровая структура была бы перевернута. Это можно увидеть, например, если использовать в качестве потенциала взаимодействия медь-углерод обычный потенциал Леннарда-Джонса (Рис.8). Поэтому можно сделать предположение, что углерод с медью имеет ковалентную связь, пусть и очень слабую. В данной работе предлагается модифицировать сферически симметричный потенциал домножив часть потенциала, характеризующую притяжение, на $|\cos(\varphi)|^\delta$, где φ – угол между нормалью к графену и направлением связи медь-углерод, а δ – числовой параметр. Атом углерода в графене имеет три электрона в sp^2 гибридизованном состоянии, которые обеспечивают связь атомов углерода в графене между собой, и один электрон в негибридизованном p состоянии. Рассмотренная модификация ограничивает область притяжения атомов и отображает взаимодействие атомов углерода в графене с атомами меди посредством этой p -орбитали расположенной перпендикулярно плоскости графена. В работе рассмотрены модификации потенциалов имеющих простой вид и небольшое количество свободных параметров, так как использование потенциалов с большим количеством параметров сильно усложняет поиск значений параметров.



а

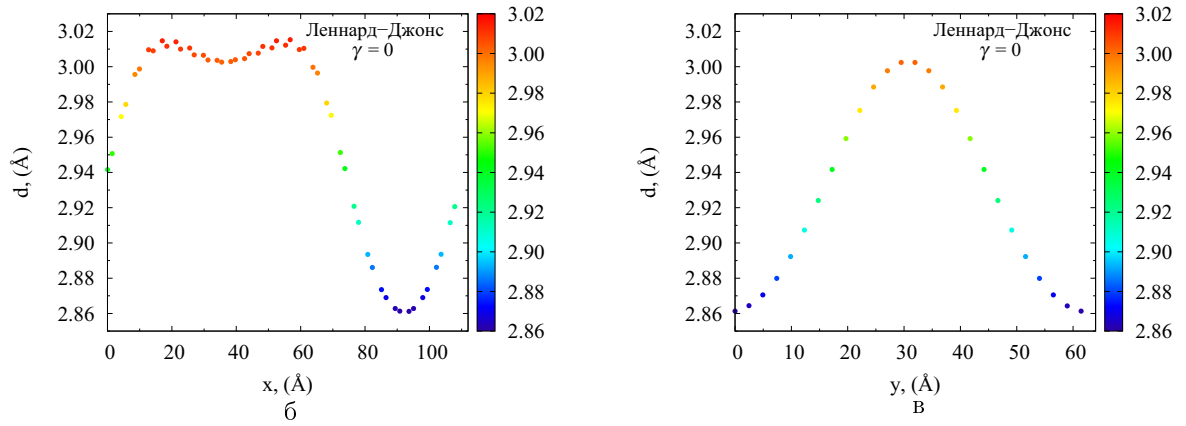


Рис. 8: а) Муаровая структура графена на поверхности меди (111) полученная в ходе моделирования методом молекулярной динамики с использованием потенциала Леннарда-Джонса в качестве потенциала взаимодействия медь-углерод. Синим обозначены атомы лежащие ближе к подложке, красным – дальше. б), в) Профили муаровой структуры вдоль линий на рисунке а). d – расстояние от поверхности меди.

3.2 Модифицированный потенциал Леннарда-Джонса

В качестве потенциала взаимодействия медь-углерод наиболее часто используемым потенциалом является потенциал Леннарда-Джонса:

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

Однако, в ходе моделирования графена на поверхности меди (111) он даёт неправильную муаровую структуру. Поэтому предлагается в качестве потенциала медь-углерод рассмотреть модифицированный потенциал Леннарда-

Джонса:

$$V_{MLJ} = \sum_i \sum_j 4\epsilon \left(\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \left| \cos(\varphi_{ij}) \right|^\delta \right) f_c(r_{ij}).$$

Этот потенциал имеет три параметра: ϵ , σ и δ . Эти параметры подбирались так, чтобы графен имел энергию связи с поверхностью меди равную -0.11 эВ/атом [14], и высоты «холмов» муаровой структуры были равны 0.35 Å и 0.15 Å для углов поворота графена относительно поверхности меди (111) 0° и 10.4° соответственно [22]. Найденные значения параметров модифицированного потенциала Леннарда-Джонса представлены в таблице 3. При указанных параметрах энергия связи графена с подложкой равна -0.111 эВ/атом и -0.108 эВ/атом, высоты муаровой структуры – 0.325 Å и 0.161 Å, среднее расстояние от графена до подложки – 2.364 Å и 2.372 Å для углов поворота графена 0° и 10.4° соответственно. На Рис. 9 представлены муаровые структуры графена и их профили.

Таблица 3: Параметры модифицированного потенциала Леннарда-Джонса.

ϵ (эВ)	σ Å	δ
0.15129	2.05213	6.00101

На Рис. 9а видно, что «холмы» муаровой структуры получаются слишком узкими и не похожими на то, что наблюдается в эксперименте (Рис. 7а).

3.3 Модифицированный потенциал Морзе

Рассмотренный выше модифицированный потенциал Леннарда-Джонса недостаточно хорошо воспроизводит муаровую структуру графена на поверхности меди (111) в ходе моделирования, поэтому было решено испро-

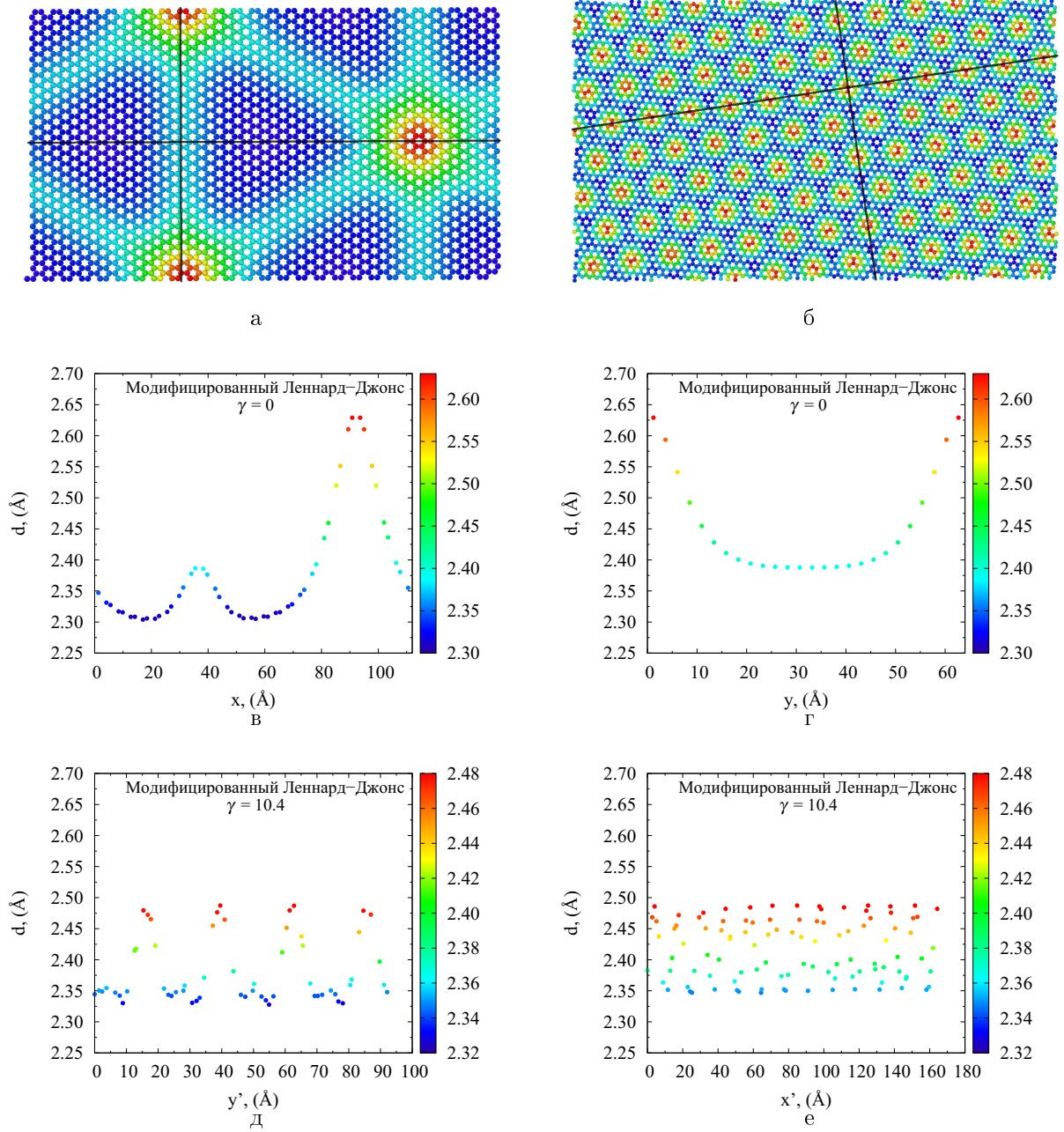


Рис. 9: а),б) Муаровые структуры графена на поверхности меди (111) полученные в ходе моделирования методом молекулярной динамики с использованием модифицированного потенциала Леннарда-Джонса. Синим обозначены атомы лежащие ближе к подложке, красным – дальше. в), г), д), е) Профили муаровых структур вдоль линий на Рис. а) и б). d – расстояние от поверхности меди.

бовать аналогичную модификацию потенциала Морзе:

$$V_{MM} = \sum_i \sum_j D \left(e^{-2\alpha(r_{ij}-r_0)} - 2e^{-\alpha(r_{ij}-r_0)} |\cos(\varphi_{ij})|^\delta \right) f_c(r_{ij}).$$

У модифицированного потенциала Морзе четыре параметра: D , r_0 , α и δ , что на один параметр больше чем у модифицированного потенциала Леннарда-Джонса. Это позволяет подобрать такие значения параметров, при которых муаровая структура графена имеет более широкие «холмы» чем при использовании модифицированного потенциала Леннарда-Джонса. Найденные значения параметров модифицированного потенциала Морзе представлены в таблице 4. Используя приведённые значения параметров при моделировании получается, что энергия связи графена с поверхностью меди равна -0.110 эВ/атом при обоих углах поворота, высоты «холмов» муаровой структуры равны 0.351 Å и 0.149Å для углов поворота 0° и 10.4°, а среднее расстояние от графена до поверхности меди – 2.721 Å и 2.731Å. На Рис. 10 представлены муаровые структуры графена и их профили.

Таблица 4: Параметры модифицированного потенциала Морзе.

D (эВ)	r_0 Å	α	δ
0.11989	2.05425	1.05000	6.75078

Найденный потенциал взаимодействия позволяет воспроизвести муаровую структуру графена на поверхности меди (111) при моделировании методом МД. При поиске этого потенциала была использована информация о графене на поверхности меди (111), то есть рассматривалось взаимодействие графена с большим количеством атомов металла. Однако вид потенциала был выбран исходя из предположения о ковалентном взаимодействии атомов углерода в графене с каждым отдельным атомом меди. Поэтому было решено проверить применимость найденного потенциала для описания взаимодействия с отдельными атомами меди, чему посвящена следующая глава.

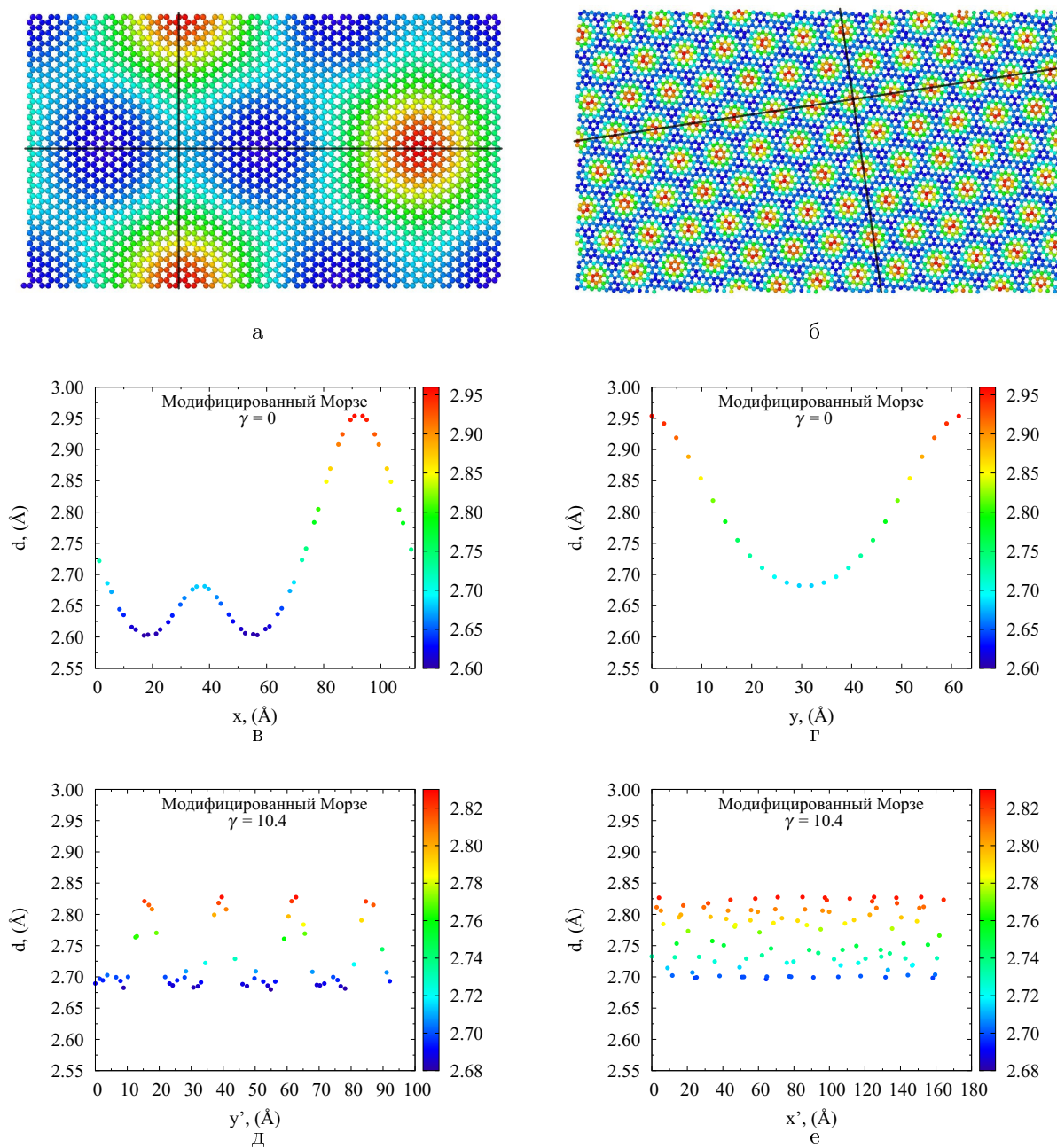


Рис. 10: а),б) Муаровые структуры графена на поверхности меди (111) полученные в ходе моделирования методом молекулярной динамики с использованием модифицированного потенциала Морзе. Синим обозначены атомы лежащие ближе к подложке, красным – дальше. в), г), д), е) Профили муаровых структур вдоль линий на рисунке а) и б). d – расстояние от поверхности меди.

4 Изучение одиночного атома и димера меди на поверхности графена

В данной главе проверяется применимость модифицированного потенциала Морзе в качестве потенциала взаимодействия медь-углерод в случае, когда графен взаимодействует с адсорбированными атомами меди, а не только с поверхностью медной подложки.

4.1 Атом меди на поверхности графена

В данной главе найдены энергетически выгодные расположения и оценены диффузионные барьеры для атома меди в двух случаях – на поверхности свободного графена и на графене на поверхности меди (111). Энергетически выгодные положения и диффузионные барьеры были найдены методом молекулярной статики. Также была изучена диффузия атома в этих двух случаях. Коэффициент диффузии рассчитывался в ходе моделирования NVT ансамбля методом МД по формуле Эйнштейна:

$$D = \frac{\langle \Delta x(t)^2 + \Delta y(t)^2 \rangle}{2at} \quad (13)$$

где $\Delta x(t)$ и $\Delta y(t)$ – смещения атома относительно начального положения в плоскости поверхности, t – время, a – размерность движения, для движения по поверхности $a = 2$.

Согласно теории переходного состояния, коэффициент диффузии выражается следующим образом [32, 33]:

$$D = \frac{k_B T}{h} \frac{n l^2}{2a} \exp\left(-\frac{\Delta F}{k_B T}\right), \quad (14)$$

где n – количество направлений диффузии атома, l – расстояние между устойчивыми положениями атома, ΔF – разница свободной энергии Гельмгольца между значениями в максимуме и минимуме потенциальной энергии на траектории диффузии атома. Эта формула подразумевает прыжковый характер диффузии, то есть случай когда диффузионный барьер

меньше средней кинетической энергии адатома. Преобразуя формулу (14) к виду

$$\ln \left(\frac{2aD}{T} \right) = \ln \left(\frac{k_B n l^2}{h} \right) - \frac{\Delta F}{k_B T}$$

и зная зависимость $D(T)$, можно оценить ΔF , эта разница состоит из двух частей $\Delta F = \Delta V + \Delta f_{vib}$, где V – структурная энергия системы (потенциальная энергия взаимодействия атомов), $\Delta V = E_{dif}$ – диффузионный барьер, а $f_{vib} = U_{vib} - S_{vib}T$ – колебательная свободная энергия включающая внутреннюю энергию относящуюся к колебаниям U_{vib} и S_{vib} – колебательную энтропию.

4.1.1 Один атом меди на свободном графене

На Рис. 11 представлены положения атома меди на поверхности свободного графена в точках с высокой симметрией: Рис. 11а – «над атомом», Рис. 11б – «над связью» и Рис. 11в – «над дыркой». Соответствующие расстояния по оси Z от адатома до верхней части листа графена равны 2.68 Å, 2.70 Å и 2.80 Å. Устойчивым положением является положение «над атомом». В этом положении атом меди имеет энергию адсорбции -0.18211 эВ, что согласуется с результатом первопринципных расчётов – -0.2273 эВ [20]. Положение «над связью» является неустойчивым (седловая точка зависимости потенциальной энергии от координат адатома), адатом в этом положении имеет энергию адсорбции -0.18030 эВ. Так как это положение соответствует седловой точке, то через это положение происходит диффузия атома меди по графену, поэтому величиной диффузионного барьера является разность вычисленных энергий адсорбции $E_{dif} = 1.81$ мэВ. Полученная величина диффузионного барьера меньше чем величина полученная в результате моделирования методом функционала электронной плотности (3.7 мэВ [20]). Положение «над дыркой» также неустойчиво (максимум потенциальной энергии), в этом положении адатом имеет энергию адсорбции -0.16867 эВ, что на 13.44 мэВ больше чем в положении «над атомом».

Диффузия атома меди по поверхности графена может имеет различные

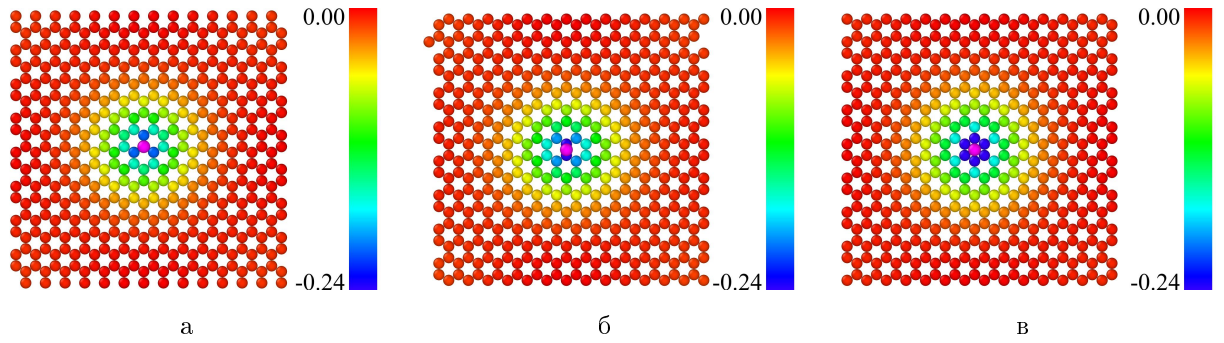


Рис. 11: Атом меди в положениях над атомом (а), над связью (б) и над дыркой (в). Цветом показана Z координата атомов углерода, от -0.24 \AA до 0 \AA .

механизмы в зависимости от температуры. Температура соответствующая величине диффузионного барьера равна $\frac{1.81 \text{ мэВ}}{k_B} \approx 21 \text{ К}$, а температура, соответствующая разнице энергий в положении «над атомом» и «над дыркой» – $\frac{13.44 \text{ мэВ}}{k_B} \approx 156 \text{ К}$. Это значит, что при температуре ниже 21 К атом меди двигается по графену прыжками от одного атома углерода к соседнему (Рис. 12а). При температурах от 21 К до 156 К адатом меди двигается по графену почти как свободный, но он не заходит в области над дырками в графене (Рис. 12б). Для температур выше 156 К адатом меди двигается по графену практически не замечая никаких потенциальных барьеров (Рис. 12в). На Рис. 13а представлена зависимость коэффициента диффузии от температуры для адатома меди по поверхности свободного графена. На Рис. 13б показана зависимость величины $\ln(2aD/T)$ от $1/T$. Как видно, данная зависимость хорошо аппроксимируется прямой в случае низких температур. В результате аппроксимации получена оценка $\Delta F = 1.28 \pm 0.04 \text{ мэВ}$. При высоких температурах, когда кинетическая энергия адатома больше любого диффузионного барьера, $D \sim T$ и $\ln(2aD/T)$ – константа. При температурах выше 200 К наблюдается уменьшение величины $\ln(2aD/T)$ с ростом температуры, возможно это вызвано замедлением диффузии адатома из-за возрастающих поперечных колебаний графена.

Так как $\Delta F = E_{dif} + \Delta f_{vib}$, то $\Delta f_{vib} = \Delta U_{vib} - \Delta S_{vib}T = -0.53 \text{ мэВ}$. – температурный вклад в диффузионный барьер. Обычно этим вкладом

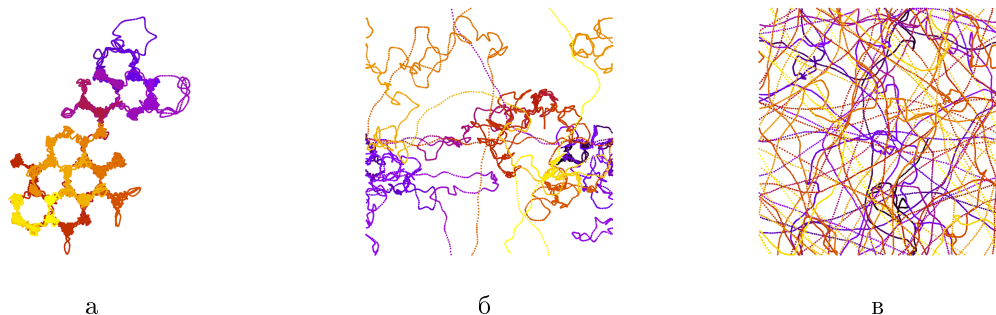


Рис. 12: Траектории адатома меди на поверхности свободного графена (атомы углерода не изображены) при различных температурах. а) 7 К (6.25 нс), б) 50 К (1.25 нс), в) 200 К (1.00 нс)

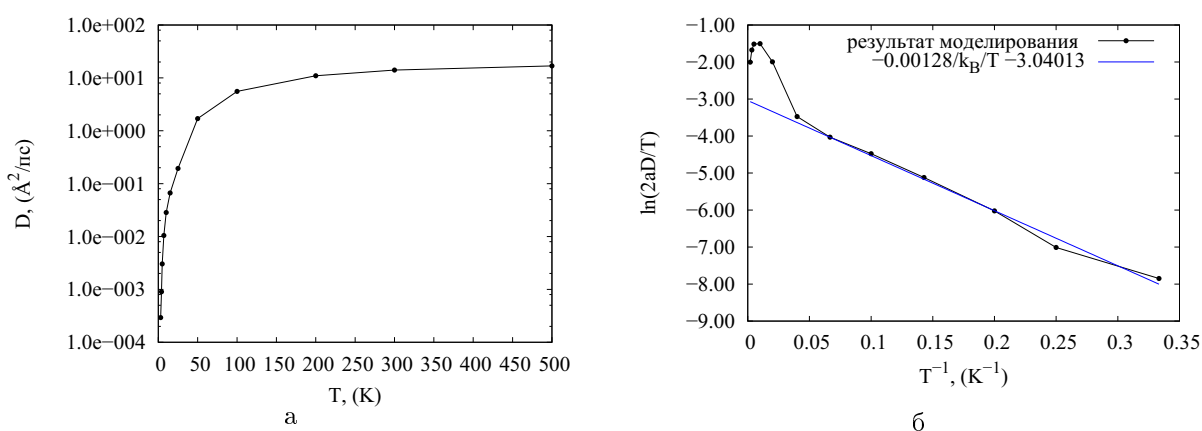


Рис. 13: а) Зависимость коэффициента диффузии адатома меди по свободному графену от температуры. б) Зависимость величины $\ln(2aD/T)$ от $1/T$ и её линейная аппроксимация для низких температур.

пренебрегают и считают $\Delta F \approx E_{dif}$, но в случае малых величин E_{dif} он становится существенным, и должен учитываться при расчёте коэффициента диффузии D .

4.1.2 Один атом меди на графене на поверхности меди(111)

В случае адсорбции одного атома меди на графене располагающемся на поверхности меди (111) адатому так же энергетически выгодно располагаться над атомом углерода. Однако из-за наличия муаровой структуры графена и взаимодействия адатома меди с подложкой устойчивые положения неэквивалентны. На Рис. 14а показаны рассмотренные расположения одного адатома меди относительно муаровой структуры графена, а на

Рис. 14б представлена зависимость энергии адсорбции от положения адатома. Энергия адсорбции рассчитывалась методом молекулярной статики, причём было рассмотрено два случая: случай фиксированной поверхности (атомы меди в подложке и атомы графена не двигались) и случай с релаксацией поверхности. Как видно на деформацию поверхности приходится около 10% энергии адсорбции.

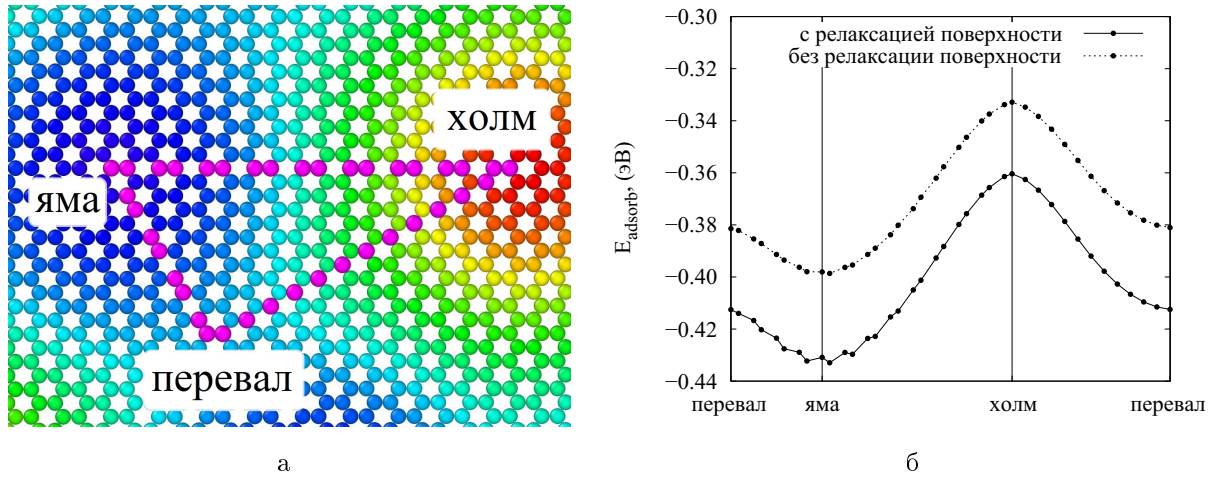


Рис. 14: а) Расположения адатома меди на графене на поверхности меди (111) обозначены розовым. Цветами от синего до красного обозначено расстояние от подложки до атомов углерода (аналогично Рис. 10). б) Зависимость энергии адсорбции от положения адатома меди относительно муаровой структуры.

Аналогично случаю со свободным графеном были сравнены энергии адсорбции для расположения адатома «над атомом» графена, «над связью» и «над дыркой» в графене. Полученные значения равны -0.43093 эВ (над атомом), -0.42250 эВ (над связью), -0.37265 эВ (над дыркой) в области «ямы» муаровой структуры, -0.36043 эВ (над атомом), -0.35354 эВ (над связью), -0.31468 эВ (над дыркой) – в области «холма» муаровой структуры. Соответствующие разности энергий в положении «над атомом» и «над связью» равны $E_{dif,w} = 8.44$ мэВ (~ 98 К) в «яме» и $E_{dif,h} = 6.89$ мэВ (~ 80 К) на «холме», а разности энергий в положении «над атомом» и «над дыркой» – 58.28 мэВ (~ 676 К) в «яме» и 45.75 мэВ (~ 531 К) на «холме».

Диффузия атома по графену на поверхности меди (111) имеет те же

особенности, что и в случае диффузии по свободному графену. При температурах ниже той, которая соответствует диффузионному барьеру, наблюдаются скачки атома меди от одного устойчивого положения к соседнему. Как следствие, график зависимости $\ln(2aD/T)$ от $1/T$ в этой области близок к линейному (Рис. 15б).

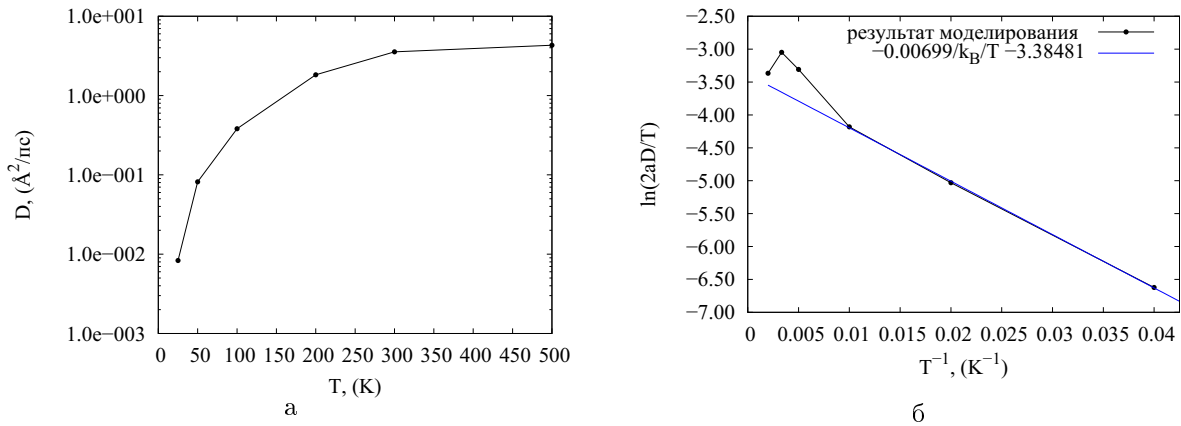


Рис. 15: а) Зависимость коэффициента диффузии адатома меди по графену на поверхности меди (111) от температуры. б) Зависимость величины $\ln(2aD/T)$ от $1/T$ и её линейная аппроксимация для низких температур.

Из линейной аппроксимации зависимости $\ln(2aD/T)$ от $1/T$ получена оценка $\Delta F = 6.99 \pm 0.29$ мэВ. В процессе диффузии адатом двигался относительно муаровой структуры, поэтому эффективное значение диффузионного барьера для него должно лежать в пределах от $E_{dif,h}$ до $E_{dif,w}$. Учитывая наличие температурной поправки можно сказать, что величина ΔF согласуется с вычисленными значениями диффузионных барьеров $E_{dif,w}$ и $E_{dif,h}$.

4.2 Взаимодействие двух атомов меди на графене

Деформация поверхности на которой адсорбированы атомы может влиять на взаимодействие адатомов между собой. В данной главе рассмотрено влияние деформации графена на взаимодействие двух адатомов меди.

Потенциал взаимодействия адатомов на поверхности рассчитывается по следующей формуле:

$$V_{2 \text{ adatoms}}(r) = E_{1,2}(r) - E_1 - E_2 + E_0,$$

где r – расстояние между адатомами, $E_{1,2}(r)$ – потенциальная энергия ячейки с двумя адатомами, E_1 – с одним адатомом, E_2 – со вторым адатомом, а E_0 – без адатомов. Потенциальные энергии находятся методом молекулярной статики, при этом атомы графена могут двигаться во всех направлениях, а адатомы меди – только по оси Z (перпендикулярной плоскости листа графена). На Рис. 16а и 16б видно, что 2 адатома деформируют лист графена, образуя «ямку». Так же можно вычислить и потенциал $V_{2 \text{ адатомов}}^{(\text{fixed surface})}(r)$, при вычислении которого атомы поверхности не двигаются. Разница $V_{2 \text{ адатомов}}(r) - V_{2 \text{ адатомов}}^{(\text{fixed surface})}(r) = V_{\text{surface}}(r)$ будет показывать вклад деформации поверхности во взаимодействие адатомов.

Адатома меди на поверхности свободного графена располагались над атомами графена на различных расстояниях в двух направлениях: «кресло» и «зиг-заг» (Рис. 16в). Вычисленные зависимости $V_{2 \text{ адатомов}}(r)$ и $V_{\text{surface}}(r)$ показаны на Рис. 17а и 17б.

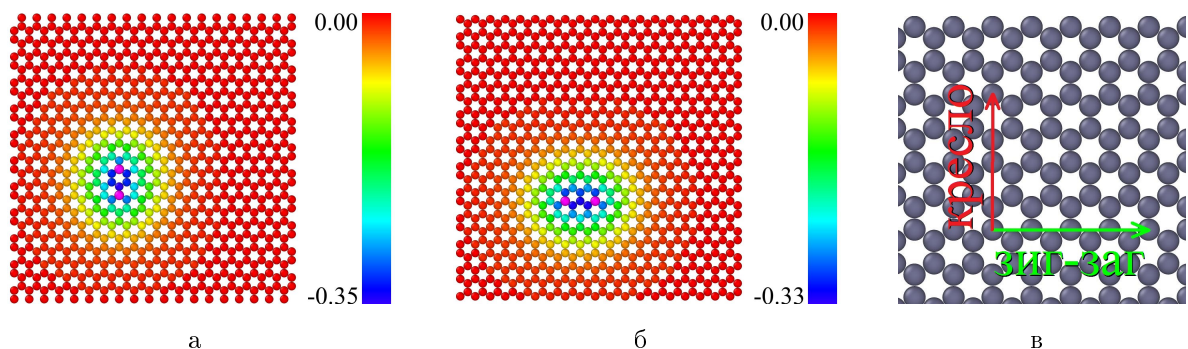


Рис. 16: а),б) Энергетически выгодное расположение атомов вычислительной ячейки (вид сверху). Синие атомы ниже, красные выше, адатома находятся над атомами углерода и обозначены розовым. в) Направления в кристаллической решетке графена.

Из графика на Рис. 17б видно, что деформации графена вокруг адатомов меди увеличивают притяжение адатомов, однако этот вклад незначителен и составляет примерно 0.3 % от полной энергии взаимодействия адатомов меди на графене.

Аналогичным способом был рассчитан потенциал взаимодействия адатомов меди на графене на поверхности меди (111). Было рассмотрено два случая: один адатом находится в «яме» муаровой структуры графена, и

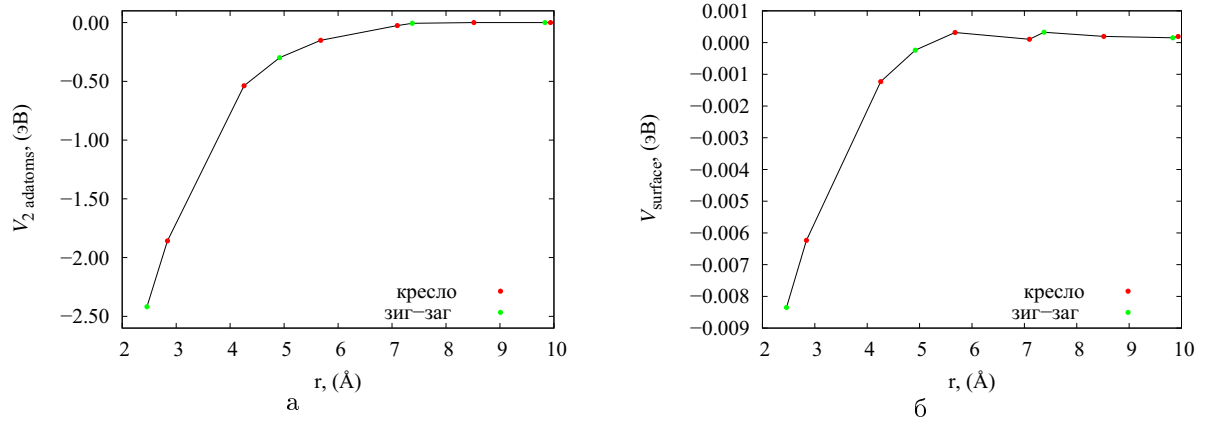


Рис. 17: а) Зависимость энергии взаимодействия адатомов меди на поверхности свободного графена от расстояния между ними. б) Вклад деформации графена во взаимодействие адатомов меди на его поверхности.

один из адатомов находится на «холме» муаровой структуры. На Рис. 18а и 18б представлены энергии взаимодействия адатомов меди на графене на поверхности меди и вклад деформации графена в этот потенциал. Как видно, взаимодействие адатомов с графеном и медной подложкой меняет ситуацию на противоположную по сравнению со случаем свободного графена – деформация графена с подложкой уменьшает притяжение адатомов на $2 \div 3$ %.

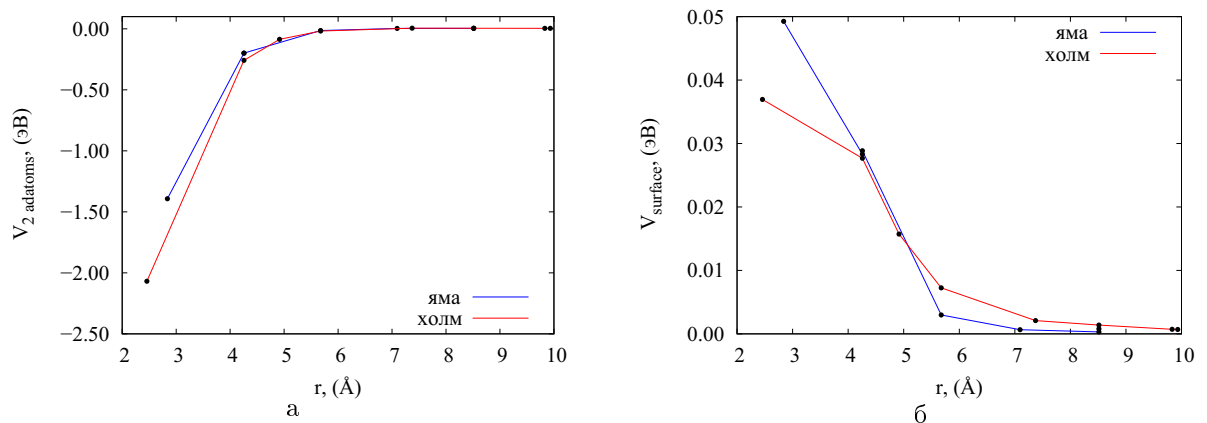


Рис. 18: а) Зависимость энергии взаимодействия адатомов меди на графене на поверхности меди (111) от расстояния между адатомами. б) Вклад деформации графена на поверхности меди (111) во взаимодействие адатомов меди на нём.

4.3 Димер меди на поверхности графена

При моделировании медного димера на графене использовалась та же методика, что и при исследовании одного атома меди на графене. При исследовании диффузии рассматривалось движение центра масс димера.

4.3.1 Димер меди на свободном графене

Димер меди на поверхности свободного графена имеет два устойчивых положения с одинаковой энергией адсорбции равной -0.37438 эВ, они изображены на Рис. 19. Атомы меди димера могут находиться над вторыми соседями атомов углерода в графене (Рис. 19а) и над третьими соседями (Рис. 19б). Расстояние по оси Z от атомов меди до верхних атомов углерода в обоих случаях равно 2.49 \AA .

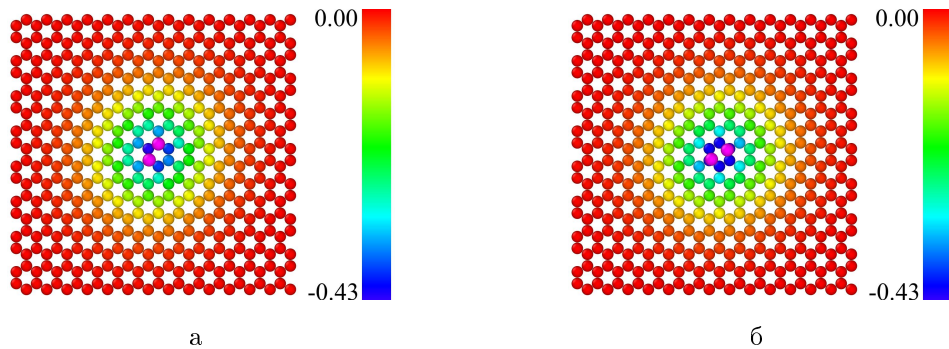


Рис. 19: Димер меди на свободном графене. Цветом показана Z координата атомов углерода.

Расстояние между атомами меди в димере равно 2.2342 \AA и 2.2346 \AA для расположения над вторыми и третьими соседями соответственно. Эти расстояния мало отличается от случая свободного димера (2.2349 \AA), так как взаимодействие графена с медью гораздо слабее, чем взаимодействие атомов меди между собой.

4.3.2 Диффузия димера меди на графене

Диффузия димера меди по графену при различных температурах происходит по-разному. При температурах ниже 3 K димер меди не покидает углубления в графене, которое сам же и создает (Рис. 20а,б). При этом он

всё время находится над одним шестиугольником в кристалле графена, но может поочередно менять свое положение из одного в другое. При температурах от 4 К до 7 К димер изредка диффундирует на соседний шестиугольник (Рис. 20в,г). Причем на соседний шестиугольник он диффундирует двумя атомами сразу – оба атома двигаются вдоль связей углерода. При дальнейшем повышении температуры переходы от одного шестиугольника к другому учащаются, и в диапазоне от 15 К до 100 К движение димера представляет собой перемещение димера вдоль связей углерода и повороты димера над шестиугольником графена. (Рис. 20д,е). При температурах выше 100 К димер меди уже двигается почти как свободный (Рис. 20ж,з). Так же как и при диффузии адатома, при температуре выше 200 зависимость $D(T)$ растёт медленнее чем линейная, что приводит к уменьшению $\ln(2aD/T)$ с ростом T . Это так же может быть вызвано возрастанием амплитуды поперечных колебаний графена.

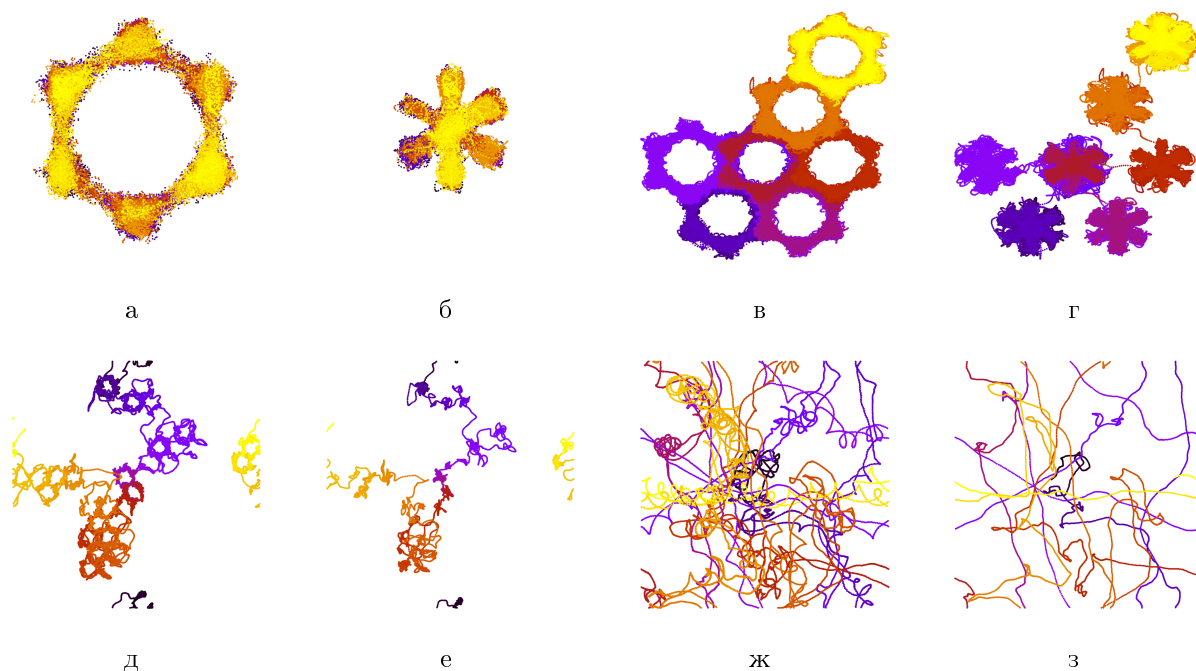


Рис. 20: Траектории атомов димера (а,в,д,ж) и центра димера (б,г,е,з) на поверхности свободного графена (атомы углерода не изображены) при различных температурах. а),б) 3 К (7.50 нс), в),г) 7 К (31.25 нс), д),е) 25 К (1.25 нс), ж),з) 200 К (0.50 нс)

Из линейных аппроксимаций участков зависимости $\ln(2aD/T)$ от $1/T$

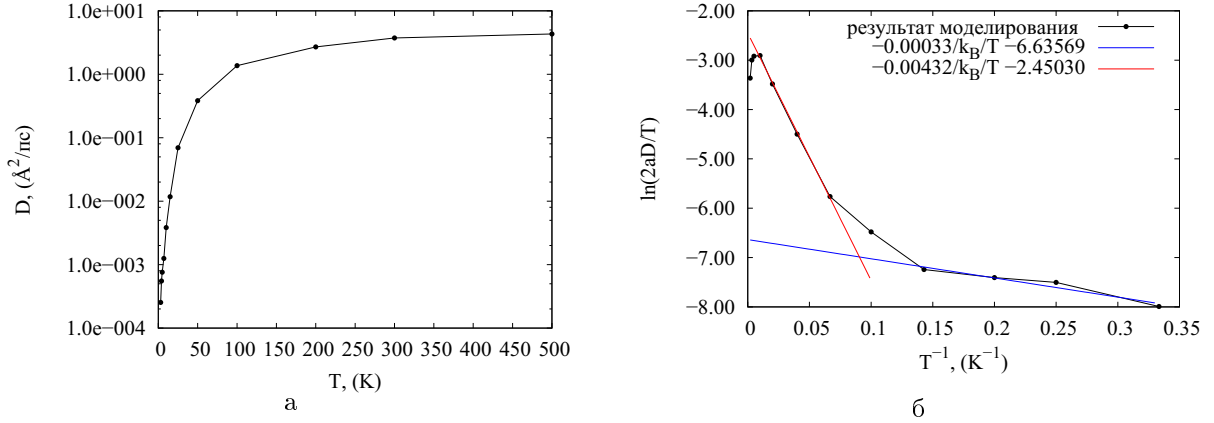


Рис. 21: а) Зависимость коэффициента диффузии димера меди по свободному графену от температуры. б) Зависимость величины $\ln(2aD/T)$ от $1/T$ и её линейные аппроксимации для различных диапазонов температур.

(Рис. 21б) были получены оценки величины барьера свободной энергии ΔF равные 0.33 ± 0.04 мэВ и 4.32 ± 0.13 мэВ для поворота и для сдвига димера на поверхности свободного графена.

Для температур от 25 К до 500 К также был рассчитан коэффициент диффузии димера меди на графене на поверхности меди (111). Полученная зависимость $D(T)$ представлена на Рис. 22а. Рассматривая зависимость $\ln(2aD/T)$ от $1/T$ (Рис. 22б) можно сделать вывод, что она имеет тот же вид, что и в случае диффузии димера по свободному графену.

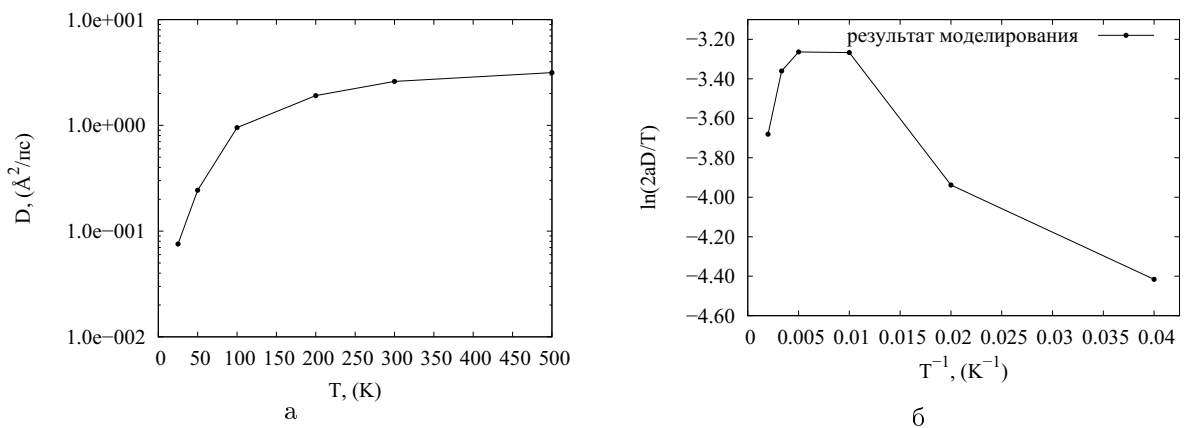


Рис. 22: а) Зависимость коэффициента диффузии димера меди по свободному графену от температуры. б) Зависимость величины $\ln(2aD/T)$ от $1/T$.

Результаты и выводы

В данной работе для описания взаимодействия атомов углерода в графене с атомами меди при моделировании методом МД был предложен модифицированный потенциал Морзе и найдены его параметры. Предложенный потенциал позволяет моделировать правильную муаровую структуру графена на поверхности меди (111).

Используя модифицированный потенциал Морзе были найдены энергетически наиболее выгодные расположения адатома меди на свободном графене и на графене на поверхности меди (111). Во всех случаях адсорбированные атомы меди стремятся занять положение над атомом углерода в графене. Было оценено влияние медной подложки и муаровой структуры графена на адсорбцию атома меди. Если графен лежит на поверхности меди адатому выгоднее располагаться над атомами углерода находящимся ближе к подложке. Также были оценены диффузионные барьеры E_{dif} для адатома меди на графене.

Было изучено влияние свободного графена и графена на поверхности меди (111) на взаимодействие адсорбированных на нём атомов меди. Свободный графен усиливает притяжение адатомов, а графен на поверхности меди – ослабляет.

Также была изучена диффузия адатома меди и димера меди на графене. В зависимости от температуры механизм диффузии может быть различным из-за наличия нескольких путей диффузии с различными величинами барьеров. Для диапазонов температур, соответствующих прыжковому характеру диффузии был проведен анализ рассчитанной зависимости коэффициента диффузии от температуры и получена оценка ΔF , величины барьера свободной энергии при диффузии. Так как взаимодействие медь-углерод слабое, температурный вклад в ΔF оказывается существенным, что не позволяет считать $E_{dif} = \Delta F$.

Список литературы

- [1] К.С. Новосёлов, Графен: материалы Флатландии, *УФН* **181**, 12 (2011)
- [2] K.S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T.J. Booth, V.V. Khotkevich, S.V. Morozov, A.K. Geim, Two-dimensional atomic crystals, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102**, 10451 (2005)
- [3] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science* **306**, 666 (2004)
- [4] K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, M.I. Katsnelson, I.V. Grigorieva, S.V. Dubonos, A.A. Firsov, Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene, *Nature* **438**, 197 (2005)
- [5] H. Zhou, W.J. Yu, L. Liu, R.Cheng, Y. Chen, X. Huang, Y. Liu, Y. Wang, Y. Huang, X. Duan, Chemical vapour deposition growth of large single crystals of monolayer and bilayer graphene, *Nature Communications* **4**, 2096 (2013)
- [6] D. Geng, B. Wu, Y. Guo, L. Huang, Y. Xue, J. Chen, G. Yu, L. Jiang, W. Hu, Y. Liu, Uniform hexagonal graphene flakes and films grown on liquid copper surface, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **102**, 21 7992–7996 (2012)
- [7] H.W. Kroto, J. R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, C60: Buckminsterfullerene *Nature* **318** , 162 (1985)
- [8] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* **354** , 56 (1991)
- [9] D.W. Kim, Y.H. Kim, H.S. Jeong, H. Jung, Direct visualization of large-area graphene domains and boundaries by optical birefringency, *Nature Nanotechnology* **7** , 29–34 (2012)
- [10] 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, R.S. Ruoff, Graphene Films with Large Domain Size by a Two-Step Chemical Vapor Deposition Process, *Nano. Lett.* **10**, 4328–4334 (2010)
- [11] L. Zhao, K.T. Rim, H. Zhou, R. He, T.F. Heinz, A. Pinczuk, G.W. Flynn, A.N. Pasupathy, Influence of copper crystal surface on the CVD growth of large area monolayer graphene, *Solid State Communications* **151**, 7 509-513 (2011)
- [12] L. Gao, J.R. Guest, N.P. Guisinger, Epitaxial Graphene on Cu(111), *Nano Lett.* **10**, 3512 (2010)
- [13] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar, J. Hone, Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene, *Science* **321**, 385 (2008).
- [14] T. Yoon, W.C. Shin, T.Y. Kim, J.H. Mun, T. Kim, B.J. Cho, Direct Measurement of Adhesion Energy of Monolayer Graphene As-Grown on Copper and Its Application to Renewable Transfer Process, *Nano. Lett.* **12**, 1448-1452 (2012)
- [15] P.R. Wallace, *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947)
- [16] J.W. McClure, *Phys. Rev.* **104**, 666 (1956)
- [17] J.C. Slonczewski, Weiss P. R., *Phys. Rev.* **109**, 272 (1958)
- [18] G.W. Semenoff, *Phys Rev Lett*, **53(26)**, 2449 (1984)
- [19] C. Cao, M. Wu, J. Jiang, H. Cheng, Transition metal adatom and dimer adsorbed on graphene: Induced magnetization and electronic structures, *Phys. Rev. B* **81**, 205424 (2010)
- [20] X. Liu, Y. Han, J.W. Evans, A.K. Engstfeld, R.J. Behm, M.C. Tringides, M. Hupalo, H. Lin, L. Huang, K. Ho, D. Appy, P.A. Thiel, C. Wang, Growth morphology and properties of metals on graphene, *Progress in Surface Science* **90**, 397–443 (2015)

- [21] P. Sule, M. Szendro, Time-lapsed graphene moire superlattices on Cu(111), *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **23**, 025001 (2015)
- [22] P. Sule, M. Szendro, C. Hwang, L. Tapasztoa, Rotation misorientated graphene moire superlattices on Cu (111): Classical molecular dynamics simulations and scanning tunneling microscopy studies, *Carbon* **77**, 1082–1089 (2010)
- [23] 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)
- [24] H.J. Hwanga, O. Kwonb, J.W. Kanga, Copper nanocluster diffusion in carbon nanotube, *Solid State Communications* **129**, 687–690 (2004)
- [25] В. Кон, Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности, *УФН* **172**, 3 (2002)
- [26] <https://github.com/AlexanderSidorenkov/PFMDS>
- [27] G.J. Martyna, M.E. Tuckerman, D.J. Tobias, M.L. Klein, Explicit reversible integrators for extended systems dynamics, *Molecular Physics* **87**, 5 (1996)
- [28] J. Tersoff, New empirical approach for the structure and energy of covalent systems, *Phys. Rev. B* **37**, 6991 (1988)
- [29] D.W. Brenner, Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films, *Phys. Rev. B* **42**, 9458 (1990)
- [30] V. Rosato, M. Guillope, B. Legrand, Thermodynamical and structural properties of f.c.c. transition metals using a simple tight-binding model, *Philosophical Magazine A* **59**, 2321–336 (1989)

- [31] N.N. Negulyaev, V.S. Stepanyuk, P. Bruno, L. Diekhoner, P. Wahl, K. Kern, Bilayer growth of nanoscale Co islands on Cu(111), *Phys. Rev. B* **77**, 125437 (2008)
- [32] U. Kurpick, T.S. Rahman, Vibrational free energy contribution to self-diffusion on Ni (100), Cu(100) and Ag(100), *Surf. Sci.* **383**, 137–148 (1997)
- [33] S. Glasstone, K.J. Laidler, H. Eyring, The Theory of Rate Processes, McGraw-Hill Book Company, Inc., New-York and London, 1941