Письма в ЖЭТФ, том 111, вып. 2, с. 101 – 106 © 2020 г. 25 января

Моделирование взаимодействия графена с поверхностью меди с помощью модифицированного потенциала Морзе

С. В. Колесников[1)], *А. В. Сидоренков, А. М. Салецкий*

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119899 Москва, Россия

Поступила в редакцию 19 ноября 2019 г.
После переработки 5 декабря 2019 г.
Принята к публикации 5 декабря 2019 г.

Предложен новый потенциал взаимодействия углерод-медь, позволяющий моделировать муаровую структуру графена на поверхности меди. Показано, что получающаяся в результате моделирования муаровая структура качественно согласуется с изображениями, полученными с помощью сканирующего туннельного микроскопа. Толщина муаровой структуры и энергия связи графена с поверхностью в пределах погрешности совпадают с известными на сегодняшний день экспериментальными данными. Предложенный потенциал может быть использован и для моделирования диффузии атомов меди по поверхности графена. Исследована диффузия атома и димера меди в широком интервале температур. Обнаружено, что при моделировании диффузии необходимо учитывать вклад колебательной свободной энергии атомов меди.

DOI: 10.31857/S0370274X20020095

Графен известен своими уникальными свойствами [1–5], благодаря которым он является одним из наиболее перспективных материалов для технического применения. Одним из наиболее перспективных методов получения графена высокого качества является метод химического осаждения паров на металлических подложках [6, 7], в частности, на поверхности меди [8]. Графен на поверхности Cu(111) обладает муаровой структурой [9–11], появление которой связано с небольшим различием в межатомных расстояниях Cu–Cu и C–C [6]. Период и толщина муаровой структуры графена зависит от угла поворота Θ, который определяется как угол между направлением [110] в кристалле меди и направлением "зигзаг" в графене. Экспериментально обнаружены муаровые структуры с углами поворота 0°, 7° [9] и 10.4° [10]. При напылении на графен атомов металла в углублениях муаровой структуры могут образовываться нанокластеры, выстроенные в упорядоченную сверхрешетку [12].

Для изучения взаимодействия графена с поверхностью металлов широко используются методы компьютерного моделирования, такие как метод молекулярной динамики (МД). Для исследования свойств небольших участков графена можно использовать первопринципную МД, основанную на теории функционала плотности (ТФП) [13, 14]. Однако для исследования муаровой структуры графена и роста нанокластеров необходимо моделирование системы большого числа атомов, что на сегодняшний день возможно только в классическом приближении [10, 15, 16]. При этом точность моделирования существенно зависит от выбора потенциала взаимодействия углерод-медь.

В данной работе мы предлагаем использовать модифицированный потенциал Морзе для моделирования взаимодействия графена с атомами меди. Ниже мы покажем, что использование данного потенциала при МД моделировании позволяет адекватно воспроизвести как муаровую структуру графена, так и диффузию атомов меди на поверхности графена.

Моделирование графена на поверхности Cu(111) проводилось методом классической МД с использованием цепочки термостатов Нозе–Гувера [17, 18]. Для моделирования взаимодействия атомов углерода между собой был использован потенциал Терсоффа–Бреннера [19]. В этом приближении энергия связи атомов углерода равна

$$E_{\text{C–C}} = \sum_i \sum_{j>i} (V_R(r_{ij}) - \bar{B}_{ij} \cdot V_A(r_{ij})), \qquad (1)$$

$$V_R(r_{ij}) = \frac{A^{\text{C–C}}}{S-1} e^{-\sqrt{2S}\beta(r_{ij} - r_0^{\text{C–C}})} f_c(r_{ij}), \qquad (2)$$

$$V_A(r_{ij}) = \frac{A^{\text{C–C}} S}{S-1} e^{-\sqrt{2/S}\beta(r_{ij} - r_0^{\text{C–C}})} f_c(r_{ij}), \qquad (3)$$

где r_{ij} – расстояние между атомами i и j, а $A^{\text{C–C}}$, $r_0^{\text{C–C}}$, S и β – подгоночные параметры. Для ограни-

[1)]e-mail: kolesnikov@physics.msu.ru

чения области взаимодействия атомов используется функция обрезания

$$f_c(r_{ij})=\begin{cases} 1 & r_{ij} < R^{(1)}, \\ \frac{1}{2}\left\{1+\cos\left[\frac{\pi(r_{ij}-R^{(1)})}{(R^{(2)}-R^{(1)})}\right]\right\} & R^{(1)}<r_{ij}<R^{(2)}, \\ 0 & r_{ij} > R^{(2)}, \end{cases} \quad (4)$$

где $R^{(1)}$ и $R^{(2)}$ – радиусы обрезания. Многочастичный характер взаимодействия между атомами углерода учитывается с помощью функции $\bar{B}_{ij} = (B_{ij} + B_{ji})/2$, где

$$B_{ij} = \left[1+\sum_k G(\theta_{ijk}) f_c(r_{ik})\right]^{-\delta}, \quad (5)$$

где θ_{ijk} – угол между связями $i-j$ и $i-k$. Функция $G(\theta_{ijk})$ задается формулой

$$G(\theta_{ijk}) = a_0\left(1+\frac{c_0^2}{d_0^2}-\frac{c_0^2}{d_0^2+[1+\cos\theta_{ijk}]^2}\right). \quad (6)$$

Параметры потенциала Терсоффа–Бреннера взяты из статьи [19]: $A^{\text{C–C}} = 6.325$ эВ, $S = 1.29$, $\beta = 1.5\,\text{Å}^{-1}$, $r_0^{\text{C–C}} = 1.315$ Å, $R^{(1)} = 1.7$ Å, $R^{(2)} = 2$ Å, $\delta = 0.805$, $a_0 = 0.0113$, $c_0 = 19.0$, $d_0 = 2.5$.

В качестве потенциала взаимодействия атомов меди между собой использован потенциал [20], полученный в приближении сильной связи

$$E_{\text{Cu–Cu}} = \quad (7)$$

$$= \sum_i \left[A^{\text{Cu–Cu}} \sum_{j>i} \exp\left(-p\left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\text{Cu–Cu}}}-1\right)\right) f_c(r_{ij}) - \right.$$

$$\left. -\xi\left(\sum_j \exp\left(-2q\left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\text{Cu–Cu}}}-1\right)\right) f_c(r_{ij})\right)^{1/2}\right],$$

где $A^{\text{Cu–Cu}}$, ξ, p, q, $r_0^{\text{Cu–Cu}}$ – параметры потенциала. Функция обрезания $f_c(r_{ij})$ была взята в форме (4) с радиусами обрезания, равными $R^{(1)} = 6.5$ Å и $R^{(2)} = 7.5$ Å. Параметры потенциала Cu–Cu взяты из работы [20]: $A^{\text{Cu–Cu}} = 0.0854$ эВ, $\xi = 1.224$ эВ, $p = 10.94$, $q = 2.28$, $r_0^{\text{Cu–Cu}} = 2.556$ Å. Использование потенциалов (7) хорошо зарекомендовало себя при моделировании поверхностных свойств меди [21–23].

Для моделирования муаровой структуры графена на поверхности Cu(111) были использованы вычислительные ячейки следующих размеров. Вычислительная ячейка для угла $\Theta = 0°$ имела размер 63.9 Å × 110.7 Å (8 слоев по 1250 атомов меди и 2704 атома углерода), а для угла $\Theta = 10.4°$ – 93.9 Å × 162.7 Å (8 слоев по 2702 атома меди и 5844 атома углерода). Атомы двух нижних слоев меди были зафиксированы. На движение остальных атомов были наложены периодические граничные условия в плоскости поверхности. Для моделирования диффузии атома и димера меди по поверхности графена была использована вычислительная ячейка размером 34.4 Å × 34.1 Å (448 атомов углерода). На движение атомов были наложены периодические граничные условия в плоскости листа графена.

Использование центрально-симметричных потенциалов для моделирования взаимодействия углерод-медь приводит к неправильной муаровой структуре графена [15] на поверхности Cu(111). Муаровая структура оказывается инвертированной по отношению к той, что наблюдается в эксперименте [9, 11], т.е. вместо “холмов” на поверхности графена образуются “впадины”. Это связано с тем, что атому углерода оказывается энергетически выгодно иметь как можно больше ближайших соседей меди. Для того, чтобы при моделировании получилась правильная муаровая структура графена, необходимо, чтобы атому углерода было энергетически выгодно находиться в положении над атомом меди [6]. Это означает, что взаимодействие графена с поверхностью Cu(111) осуществляется в основном за счет электрона, находящегося на p_z орбитали атома углерода и не участвующего в образовании связей углерод-углерод. Поскольку волновая функция электрона на p_z орбитали зависит от угла $\phi = (\widehat{\mathbf{r},\mathbf{n}})$ между радиус-вектором электрона $\mathbf{r}$ и нормалью к поверхности графена $\mathbf{n}$, как $\cos\phi$, то притягивающая часть потенциала взаимодействия углерод-медь должна тоже зависеть от $\cos\phi$.

Если центрально-симметричный потенциал имеет вид $\sum_{ij}(V_A(r_{ij})+V_R(r_{ij}))$, где слагаемые V_A и V_R отвечают за притяжение и отталкивание атомов, то мы можем модифицировать его следующим образом:

$$E_{\text{C–Cu}} = \sum_i \sum_{j>i} \left(V_A(r_{ij})|\cos(\phi_{ij})|^\delta + V_R(r_{ij})\right), \quad (8)$$

где r_{ij} – расстояние между атомами i и j, ϕ_{ij} – угол между нормалью к поверхности графена и радиус-вектором, соединяющем атомы i и j. Параметр δ должен быть подобран таким образом, чтобы графен имел правильную муаровую структуру. При этом толщина муаровой структуры Δz при различных углах поворота Θ и энергия связи графена с поверхностью меди E должны совпадать с экспериментально измеренными величинами (см. табл. 1).

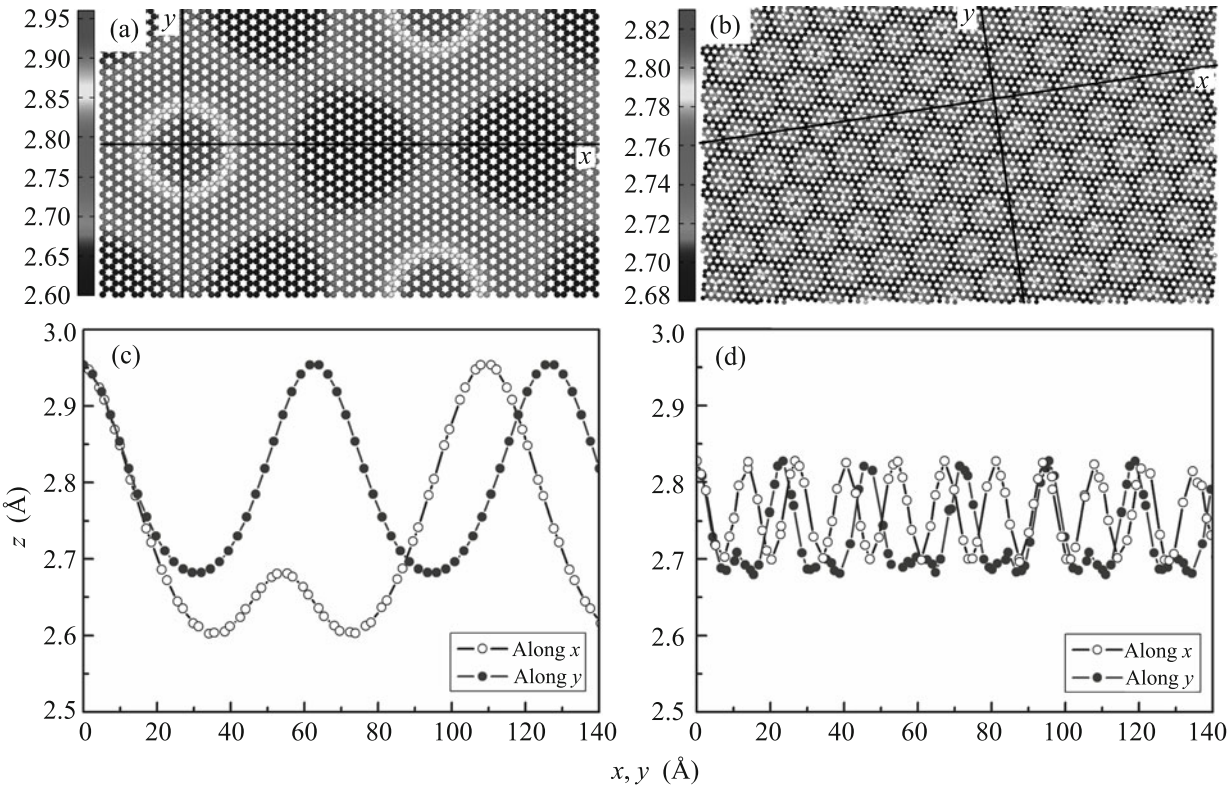

Рис. 1. (Цветной онлайн) Муаровые структуры графена на поверхности Cu(111), полученные с использованием модифицированного потенциала Морзе: (a), (c) – $\Theta = 0^\circ$, (b), (d) – $\Theta = 10.4^\circ$. Цвета на рисунках (a), (b) обозначают расстояния в ангстремах между графеном и поверхностью меди в соответствии с цветовой шкалой слева от рисунков. На рисунках (c), (d) показаны профили графена вдоль линий, показанных на рисунках (a), (b)

Таблица 1. Сравнение вычисленных значений энергии связи графена с поверхностью меди E, толщины муаровой структуры графена Δz, энергии связи графена с атомом меди E_1 и диффузионного барьера для прыжка атома меди по поверхности графена E_D с экспериментальными данными и результатами ТФП расчетов. В скобках указан угол поворота муаровой структуры Θ

Величина	Вычисленное значение	Данные из литературы
E, мэВ	110 (0°) 110 (10.4°)	110 ± 11 [24]
Δz, Å	0.351 (0°) 0.149 (10.4°)	0.35 ± 0.10 [11] 0.15 ± 0.05 [10]
E_1, мэВ	182.1	227.3 [12]
E_D, мэВ	1.81	3.7 [12]

Попытка модифицировать таким образом потенциал Леннарда–Джонса привела к неудовлетворительному результату: “холмы” муаровой структуры оказываются слишком узкими по сравнению с тем, что наблюдается в эксперименте [9, 11]. Более адекватным для описания ковалентной связи является потенциал Морзе. Поэтому далее мы используем в качестве потенциала взаимодействия углерод-медь модифицированный потенциал Морзе

$$E_{\text{C–Cu}} = \sum_i \sum_{j>i} A^{\text{C–Cu}} \Big(e^{-2\alpha(r_{ij} - r_0^{\text{C–Cu}})} - \\ - 2e^{-\alpha(r_{ij} - r_0^{\text{C-Cu}})} \left|\cos(\phi_{ij})\right|^{\delta} \Big) f_c(r_{ij}), \qquad (9)$$

где $A^{\text{C–Cu}} = 0.120$ эВ, $r_0^{\text{C-Cu}} = 2.054$ Å, $\alpha = 1.05$, $\delta = 6.75$, а функция обрезания $f_c(r_{ij})$ имеет такие же параметры, как в случае взаимодействия медь-медь. Из таблицы 1 и рис. 1 видно, что при данных значениях параметров потенциала величины энергии связи графена с поверхностью меди E и толщины муаровой структуры графена Δz совпадают в пределах погрешности с экспериментально измеренными величинами, а вид муаровой структуры и профили графена вдоль линий, соединяющих “холмы” муаровой структуры, качественно согласуются с СТМ изображениями графена [9–11].

Итак, модифицированный потенциал Морзе (9) позволяет правильно моделировать муаровую структуру графена на поверхности Cu(111). Теперь можно попробовать расширить область его применения

и проверить, можем ли мы его использовать для моделирования диффузии атомов меди по поверхности графена. Ниже рассматривается диффузия одиночного атома и димера меди по поверхности свободного графена. Данное исследование необходимо для демонстрации возможности использования потенциала (9) при решении более сложных задач, связанных с диффузией атомов.

Из соображений симметрии очевидно, что равновесные положения атома меди на поверхности графена могут находиться в точках одного из трех типов: над атомом углерода (T), над серединой ковалентной связи C–C (B) или над центром шестиугольника, образованного атомами углерода (H)[2]. Энергия связи атома меди с графеном максимальна в положении (T) и равна $E = 182.1$ мэВ. В положениях (B) и (H) энергия связи оказывается ниже на 1.81 и 13.44 мэВ соответственно. Таким образом, диффузионный барьер для прыжка атома меди по поверхности графена равен $E_D = 1.81$ мэВ. Эти результаты хорошо согласуются с результатами ТФП расчетов (см. табл. 1).

Характер диффузии атома меди по поверхности графена существенно зависит от температуры. Согласно приведенным выше величинам энергии связи мы ожидаем, что при температуре ниже $1.81\,\text{мэВ}/k_\text{B} \approx 21$ K диффузия будет иметь прыжковый характер. В этом случае коэффициент диффузии атома может быть вычислен по формуле [25]

$$D = \frac{k_\text{B}T}{h}\frac{nl^2}{4}\exp\left(-\frac{\Delta F}{k_\text{B}T}\right), \qquad (10)$$

где $n = 3$ – количество направлений диффузии атома, $l = 2.46$ Å – расстояние между устойчивыми положениями атома, $\Delta F = E_D + \Delta f_\text{vib}$ – разница свободных энергий атома в равновесном положении и в седловой точке, f_vib – колебательная свободная энергия атома.

Коэффициент диффузии атома может быть вычислен методом МД согласно формуле Эйнштейна

$$D = \frac{\langle \Delta x(t)^2 + \Delta y(t)^2 \rangle}{4t}, \qquad (11)$$

где $\Delta x(t)$ и $\Delta y(t)$ – смещения атома относительно начального положения в плоскости графена. Усреднение проводится по различным траекториям атома меди. Зависимость величины $\ln\alpha \equiv \ln(4D/T)$ от обратной температуры $1/T$ представлена на рис. 2. На вставках изображены примеры траекторий атома меди при температурах 7 и 50 K. Видно, что точки, отвечающие прыжковому механизму диффузии атома лежат вдоль прямой линии, проведенной методом наименьших квадратов. Из угла наклона этой прямой следует, что $\Delta F = 1.28 \pm 0.04$ мэВ, откуда $\Delta f_\text{vib} = -0.53$ мэВ. Мы видим, что разность колебательных свободных энергий Δf_vib оказывается одного порядка величины с диффузионным барьером E_D, поэтому ей нельзя пренебрегать при моделировании диффузии атомов меди по поверхности графена[3].

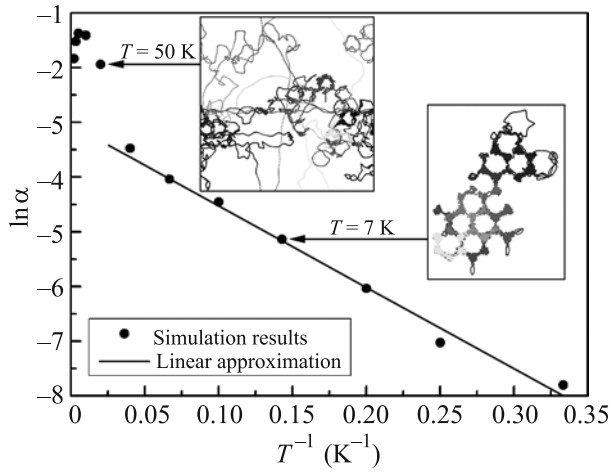

Рис. 2. (Цветной онлайн) Зависимость натурального логарифма величины $\alpha = 4 \cdot 10^8 \frac{D}{[\text{m}^2/\text{s}]}\frac{[K]}{T}$ от обратной температуры T^{-1} для диффузии атома меди по поверхности свободного графена. На вставках изображены траектории атома меди при температурах 7 и 50 K

Аналогичные вычисления были выполнены для диффузии димера меди по поверхности графена. Результаты представлены на рис. 3. Движение димера складывается из перемещения его центра масс и вращения атомов вокруг центра масс. При низких температурах (3–7 K) преобладает вращательное движение димера. При повышении температуры до 15–100 K происходит диффузия почти свободно вращающегося димера. Поэтому на зависимости величины $\ln\alpha$ от обратной температуры $1/T$ можно выделить два прямолинейных участка, отвечающих поступательному и вращательному движению димера. Из линейной аппроксимации этих участков зависимости находим величины ΔF для поступательного 4.32 ± 0.13 мэВ и вращательного 0.33 ± 0.04 мэВ движения димера.

[2] Обозначения T, B, H происходят от английских слов "*top*", "*bond*" и "*hollow*".

[3] Отметим, что грубая оценка по формуле Аррениуса без учета вклада колебательной свободной энергии приводит к неправильной температурной зависимости коэффициента диффузии. Кроме того, как видно из рис. 2, существенные отклонения от закона Аррениуса начинаются при температуре выше 25 K.

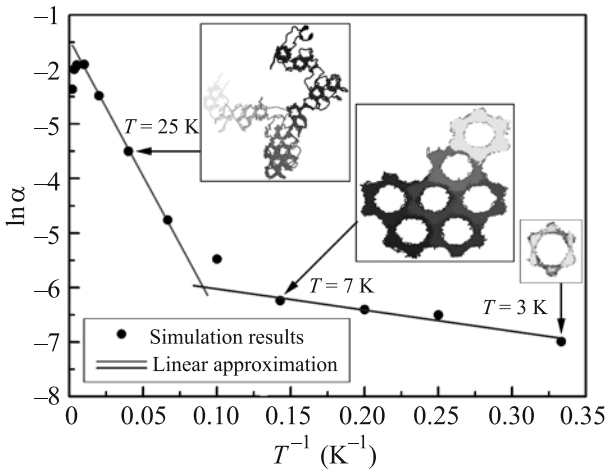

Рис. 3. (Цветной онлайн) Зависимость натурального логарифма величины $\alpha = 4 \cdot 10^8 \frac{D}{[\mathrm{m}^2/\mathrm{s}]} \frac{[K]}{T}$ от обратной температуры T^{-1} для диффузии димера меди по поверхности свободного графена. На вставках изображены траектории атомов меди при температурах 3, 7 и 25 K

Итак, мы показали, что использование модифицированного потенциала Морзе (9) приводит к правильному моделированию муаровой структуры графена на поверхности меди. Муаровая структура качественно согласуется с изображениями, полученными экспериментально с помощью сканирующего туннельного микроскопа [9–11], а толщина муаровой структуры и энергия связи графена с поверхностью меди в пределах погрешности совпадают с экспериментальными данными [10, 11, 24]. Кроме того, модифицированный потенциал Морзе дает адекватные значения энергии связи и диффузионного барьера для атома меди на поверхности графена. При этом оказывается, что энергия связи атома меди с графеном максимальна, если он находится в положении над атомом углерода (T). Согласно результатам ТФП вычислений [12] положение (T) энергетически выгодно также для атомов свинца и золота. Поэтому мы ожидаем, что потенциал (9) с другими параметрами может быть использован для моделирования диффузии этих атомов по поверхности графена.

Другим важным результатом нашей работы является оценка разностей свободных энергий ΔF для диффузии атома и димера меди по поверхности графена. Показано, что в случае диффузии одиночного атома вклад от разности колебательных свободных энергий Δf_{vib} оказывается одного порядка с диффузионным барьером E_D. Поэтому при моделировании диффузии величиной Δf_{vib} нельзя пренебрегать.

При выполнении работы были использованы вычислительные ресурсы Научно-исследовательского вычислительного центра Московского государственного университета М.В.Ломоносова (НИВЦ МГУ) [26].

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, Science **306**, 666 (2004).
2. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, Nature **438**, 197 (2005).
3. A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, Rev. Mod. Phys. **81**, 109 (2009).
4. M. A. H. Vozmediano, M. I. Katsnelson, and F. Guinea, Phys. Rep. **496**, 109 (2010).
5. E. Nakhmedov, E. Nadimi, S. Vedaei, O. Alekperov, F. Tatardar, A. I. Najafov, I. I. Abbasov, and A. M. Saletsky, Phys. Rev. B **99**, 125125 (2019).
6. J. Wintterlin and M.-L. Bocquet, Surf. Sci. **603**, 1841 (2009).
7. H. Tetlow, J. P. de Boer, I. J. Ford, D. D. Vvedensky, J. Coraux, and L. Kantorovich, Phys. Rep. **542**, 195 (2014).
8. И. В. Антонова, УФН **183**, 10 (2013).
9. L. Gao, J. R. Guest, and N. P. Guisinger, Nano Lett. **10**, 3512 (2010).
10. P. Süle, M. Szendrö, C. Hwang, and L. Tapasztó, Carbon **77**, 1082 (2014).
11. L. Zhao, K. T. Rim, H. Zhou, R. He, T. F. Heinz, A. Pinczuk, G. W. Flynn, and A. N. Pasupathy, Solid State Comm. **151**, 509 (2011).
12. X. Liu, Y. Han, J. W. Evans, A. K. Engstfeld, R. J. Behm, M. C. Tringides, M. Hupalo, H.-Q. Lin, L. Huang, K.-M. Ho, D. Appy, P. A. Thiel, and C.-Z. Wang, Prog. Surf. Sci. **90**, 397 (2015).
13. I. Hamada and M. Otani, Phys. Rev. B **82**, 153412 (2010).
14. T. Olsen, J. Yan, J. J. Mortensen, and K. S. Thygesen, Phys. Rev. Lett. **107**, 156401 (2011).
15. X. Shi, Q. Yin, and Y. Wei, Carbon **50**, 3055 (2012).
16. A. V. Sidorenkov, S. V. Kolesnikov, and A. M. Saletsky, Eur. Phys. J. B **89**, 220 (2016).
17. W. G. Hoover, Phys. Rev. A **31**, 3 (1985).
18. G. J. Martyna, M. E. Tuckerman, D. J. Tobias, and M. L. Klein, Mol. Phys. **87**, 5 (1996).
19. D. W. Brenner, Phys. Rev. B **42**, 9458 (1990).
20. F. Cleri and V. Rosato, Phys. Rev. B **48**, 22 (1993).
21. T. Siahaan, O. Kurnosikov, H. J. M. Swagten, B. Koopmans, S. V. Kolesnikov, A. M. Saletsky, and A. L. Klavsyuk, Phys. Rev. B **94**, 195435 (2016).
22. S. A. Dokukin, S. V. Kolesnikov, A. M. Saletsky, and A. L. Klavsyuk, J. Alloys Compd. **763**, 719 (2018).

23. S. V. Kolesnikov and A. M. Saletsky, JETP Lett. **108**, 18 (2018).
24. T. Yoon, W. C. Shin, T. Y. Kim, J. H. Mun, T.-S. Kim, and B. J. Cho, Nano Lett. **12**, 1448 (2012).
25. U. Kürpick and T. S. Rahman, Surf. Sci. **383**, 137 (1997).
26. V. Sadovnichy, A. Tikhonravov, V. Voevodin, and V. Opanasenko, *Contemporary High Performance Computing: From Petascale toward Exascale (Boca Raton, United States), Chapman Hall/CRC Computational Science*, Boca Raton, United States (2013), p. 283307.