

Министерство образования и науки
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 7

ТВЕРЬ 2015

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики
Тверского государственного технического университета

А.Н. Болотов

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного
состояния Тверского государственного университета

Н.Н. Большакова

Рецензирование осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2015. – Вып. 7. – 588 с.

ISBN 978-5-7609-1071-4

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1071-4

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2015

© Тверской государственной
университет, 2015

УДК 538.9;539.213.2

**МОДЕЛИРОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ ТРАНСФОРМАЦИЙ И
АТОМНОЙ ДИНАМИКИ В НИЗКОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМАХ
АРМИРОВАННЫХ ГРАФЕНОМ ПЛЕНОК Cu, Ru, Ru-Pd**

Э.Д. Курбанова¹, В.А. Полухин^{1,2}, Н.С. Митрофанова², Л.К. Ригмант¹

¹ ФГБУН «Институт Металлургии УрО РАН»

620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 101

² Институт материаловедения и металлургии ФГБУН «Уральского федерального
университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

kurbellya@mail.ru

Аннотация: В представленной статье обобщены результаты молекулярно-динамического моделирования, выполненного с применением многочастичных потенциалов, проведен анализ термоактивированных процессов релаксации, диффузии и формирования интерфейсных структур металл/графен ($Me: Cu, Ru/G$), их разупорядочения и разрушения, как аналога плавления в низкоразмерных системах.

Ключевые слова: интерфейс графен/металл, параметрическая несоразмерность, дефекты корругации.

Планирование экспериментов по синтезу неорганических наноматериалов с заданными функциональными характеристиками требует развития адекватных микроскопических моделей направленной модификации их свойств, исходя из нового принципа структурирования - от атома через кластер к аморфной, аперидической, нано-, квазикристаллической структуре вместо традиционной парадигмы «атом-кристалл». Основу таких моделей составляют сведения об электронной структуре и природе межатомных взаимодействий в данных наноматериалах, получаемые с помощью современных вычислительных методов – молекулярной динамики (МД) и метода Монте-Карло (МК), составляющих вместе с квантовой теорией межчастичных взаимодействий научную базу нанотехнологий [1-3]. Получение функциональных и конструкционных материалов методами газовой металлургии (или CVD), металлоуглеродные наномодифицированные композиты из дисперсно-кластерных или нескольких кристаллических плоскостей переходных металлов ($Me: Ir, Pd, Ru, Ni, Ag$) включают операцию осаждения атомов из паро-газовой фазы нанесения на графеновые из нескольких слоев (n) или SiC слоистые подложки $Me/G_n/SiC$. Такие материалы обладают необычными структурными и электронными характеристиками зонного спектра, отражающими симметрию суперрешетки (интерфейса), образованной при контакте несоразмерных фаз – графена и металла.

Атомы переходных металлов связываются с дефектным графеном, происходит гибридизация sp^2 углеродных орбиталей с s -, p -, d -орбиталями металлов. Следует также учитывать, что энергетические уровни электронов в кластерах и пленках, как низкоразмерных систем существенно зависят от их геометрии – роста локализованных состояний электронов по сокращаемому измерению, т.е. в пленках по Z , а в кластерах по всем трем X , Y и Z измерениям (т.е. соответственно, как квантовой ямы и точки).

В представленной статье обобщены результаты МД-моделирования термоактивированных процессов релаксации и формирования интерфейсных структур металл/графен (Me : Cu , Ru/G), их разупорядочения и разрушения (аналога плавления в низкоразмерных системах) при дальнейшем нагреве. На основе квантово-механического метода погруженного атома (ЕАМ) по версии Саттона-Чена проведены расчеты и параметризация потенциальных функций, описывающих взаимодействия атомов, $Cu-Cu$, $Ru-Ru$, $Ru-Pd$ (для легированного палладием исходного интерфейса Ru/G), а также взаимодействия атомов $Me-C$ и $C-C$, оцениваемых, соответственно, методом комбинированных потенциалов Рафия-Табара и координационных Терсофа [1]. Выбор переходных металлов Cu и Ru для пар Me/G обусловлен тем, что их интерфейсы имеют не только разную природу сорбции, но интересные характеристики (теплопроводность $Cu/G \sim 460$ Вт/мК, а Ru/G , как высокопрочное армирующее и протекторное покрытие) [2-5].

Металлы по силе взаимодействия в интерфейсном слое с графеном условно можно разделить на два типа (VIII группы Fe , Co , Ni , Ti) и Pd – первого типа с более сильными связями с графеном, а Me : Al , Cu , Ir , Ag , Au и Pt – второго типа, как слабо взаимодействующие. Однако, некоторых из них, как и первой группы склонны к переформированию части плоских sp^2 -координаций (по типу «клевер») в стерические sp^3 , вызывающему появление не только дефектов гофрирования и корrugации (corrugation – вспучивания, как в Ru/G) на планарных плоскостях графена, но и кластерных образований -ринг-кластеров из адатомов прилегающей поверхности металла [5].

Чем сильнее энергия связи (к примеру Ru/G : $E_c = -95,45 \cdot 10^2$ эВ нм⁻²/С и для Cu/G : $E_c = -24,81 \cdot 10^2$ эВ нм⁻²/С), тем выше прочность на растяжение, т.е. 19,54 ГПа для Ru/G в сравнении с 2,92 ГПа для Cu/G [2]. Такой механизм формирования интерфейса Cu/G со специфическими свойствами и взаимодействиями объясняется короткодействующим характером дипольно-дисперсионных сил притяжения, инициированных зарядовым перераспределением между контактирующими плоскостями графена и первой прилегающей плоскости

металла. Металлы с интерфейсом хемосорбционного типа ($0,1 \text{ эВ} < E_c < 0,4 \text{ эВ}$) имеют наиболее короткие связи, длиной $d < 0,28 \text{ нм}$: для рутения $d \sim 0,222 \text{ нм}$, а энергия когезии $E_c \sim 0,139 \text{ эВ}$ на атом Ru .

Начальные конфигурации атомов пленок ГЦК Cu и ГПУ Ru заданы так, что соответствовали равномерному расположению в зоне формируемого интерфейса атомов Cu над ячейками, а Ru над атомами C гексагональной решетки графена (ГЦК- Me и C -гексагонов: $R_{Cu-C} = 0,296 \text{ нм}$; $R_{Ru-C} = 0,2225 \text{ нм}$; $R_{C-C} = 0,142 \text{ нм}$ [2, 6]). Заданное размещение атомов металлов в плоскости над поверхностью графена было метастабильным для исходной температуры моделирования, равной 300 К (с энергией связи $E_G = -7,02 \text{ эВ}$), что при последующей термически-активированной релаксации вызвало сокращение межатомных расстояний $Me-Me$ с изменением упаковки в Me . Заключительный расчет соответствовал температуре разогрева 3300 К (с энергией интерфейса Cu/G $E_{Ru-C} = -1,4 \text{ эВ}$). Рассчитанная через флуктуации кинетической энергии теплоемкость c_v однослойного графена увеличивалась в температурном интервале $300 \leq T \leq 1300 \text{ К}$ от 19 до $28 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$, что соответствовало экспериментальным значениям этой величины ($23,74 - 26,80 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$) [6].

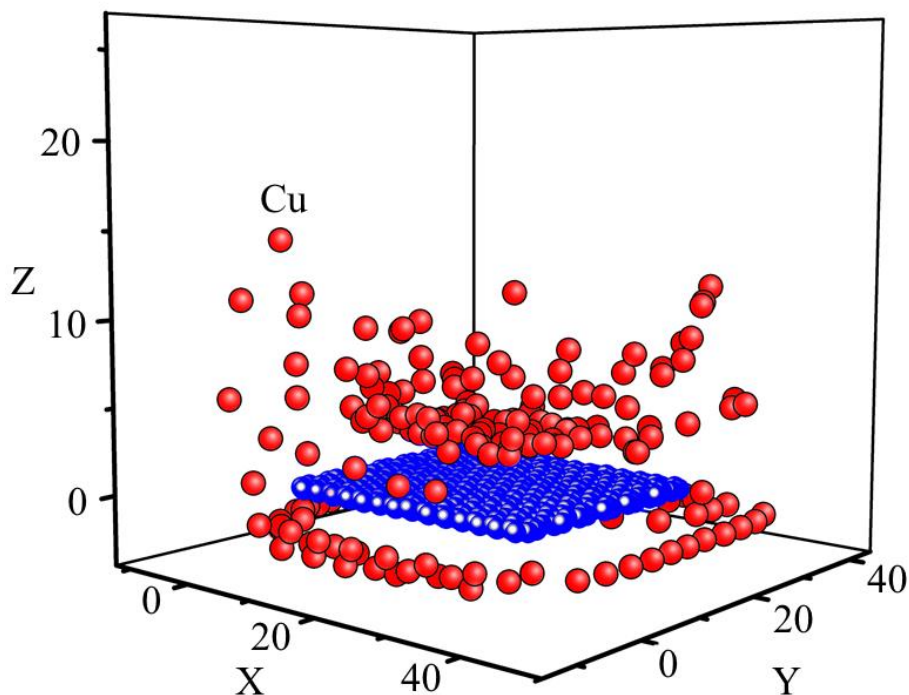


Рис. 1. Конфигурация атомов атомов Cu на графене после нагрева за 200 пс до 2000 К исходной пленки меди с плотной упаковкой (111). Координаты даны в $\text{нм} \times 10$.

При температурах 1300 К и выше сокращение размера пленки Cu

происходило как за счет сближения атомов металла в xy -плоскости, так и за счет их испарения (перемещения в z -направлении) (см. рис. 1). Продольный размер пленки Cu интерфейса Cu/G_2 (двухлистного G) с повышением температуры уменьшался плавно, а поперечный размер сокращался не так резко, как для Cu/G_1 . В итоге, при $T = 3300$ К уменьшение длины пленки Cu в направлении «зигзаг» оказывается большим для Cu/G_2 , а в направлении «кресло» – для Cu/G_1 с увеличением плотности атомов Cu в центральной области при разрушении периодической структуры G (переход «твердое-жидкое»).

Поскольку процесс хемосорбционной регибридизации в молекулярно-динамической системе с монослойным графеном G_1 в построенном интерфейсе Ru/G_1 существенно отличается от адсорбционного в Cu/G_1 , то и масштабы формирования дефектных тетраэдрических координаций sp^3 (дефекты, инициирующие корrugации или вспучивания) с активным включением в эти процессы атомов металла в разных системах имели свои особенности. Так в интерфейсах Pd/G_1 , наряду с первоначально образуемыми локальными координациями имели место образования структур в виде кольцевых (ринг-) кластеров углерода, центрированных на ГПУ-узлах (Ru) или треугольных ГЦК-узлах Cu с тройками атомов углерода вокруг атомов субстрата. В то время как при анализе изменений в МД-моделируемых структурах из взаимно совмещенных плоскостей: гексагональной – графена и ГПУ (0001) – Ru при последующей термо-активированной релаксации показал, что из первоначально заданных конфигураций формируется метастабильная суперструктура с элементарными ячейками разных размеров: 3,0 и 2,7 нм; оптимальными параметрами решеток: графена – $a_G \sim 0,2465$ нм и Ru – $a_{Ru} \sim 0,2724$ нм, $c_{Ru} \sim 0,4308$ нм. Согласно экспериментальным данным по структуре интерфейса G/Ru , полученным СТМ методом и низкоэнергетической электронной микроскопии [7,8] энергия когезии составила $E_s \sim 0,445 \pm 0,015$ эВ, расстояние в интерфейсе $d_{G-Ru} \sim 0,20 \pm 0,05$ нм с амплитудой волнистости G ($\Delta z \sim 0,15 \pm 0,05$ нм). По данным теории DFT, повышенная электронная плотность преимущественно формируется вблизи атомов углерода, расположенных над атомами Ru , с образованием гибридизованных связей $C-Ru$ ($2p_z - d_z$). По результатам СТМ-эксперимента [8-10] наиболее стабильная наблюдаемая гексагональная структура интерфейса $G/(0001)-Ru$ (при взаимоналожении плоскостей) сформирована периодической трансляцией супер-ячеек с многоатомными узлами $\{12 \times 12\}$ из атомов C и $\{11 \times 11\}$ из

атомов Ru (размер 3,0 нм, а не 2,7 нм по данным [8]) с межплоскостным расстоянием $G-Ru$ в интервале 0,14–0,18 нм. В МД-модели после процедуры «взаимоналожения» гексагональной плоскости графена и ГПУ (0001)– Ru , нагрева до 1300 К и термо-активированной релаксации формируется суперструктура с элементарными ячейками разных размеров, среди которых наиболее стабильными являются также ячейки в 3,0 нм [11] и 2,7 нм [12]. Период волнистости образованной гофрированной структуры составил около $0,16 \pm 0,05$ нм (при максимальном отклонении 0,22 нм). Низкая термостабильность заданной структуры и столь сильная ее дефектность после термообработки была обусловлена как существенной параметрической несоразмерностью периодов решеток $G/(0001)-Ru$, так и сильной гибридизацией атомных орбиталей $2p_z-C$ и $4d_z-Ru$, реализовавшей хемосорбционный процесс. Структуры, сформированные в поверхности раздела плоскостей графена и пленки рутения (интерфейса $G/(0001)-Ru$), были идентифицированы после выделения элементарных трансляционных ячеек: периодически фрагментируемые, когерентно сшитые структуры. При этом атомы C и Ru в соответствующих им плоскостях интерфейса (графена и Ru) были расположены друг над другом на расстояниях 0,18–0,21 нм, а для G амплитуды корrugации $0,16 \pm 0,01$ нм (см. рис. 2).

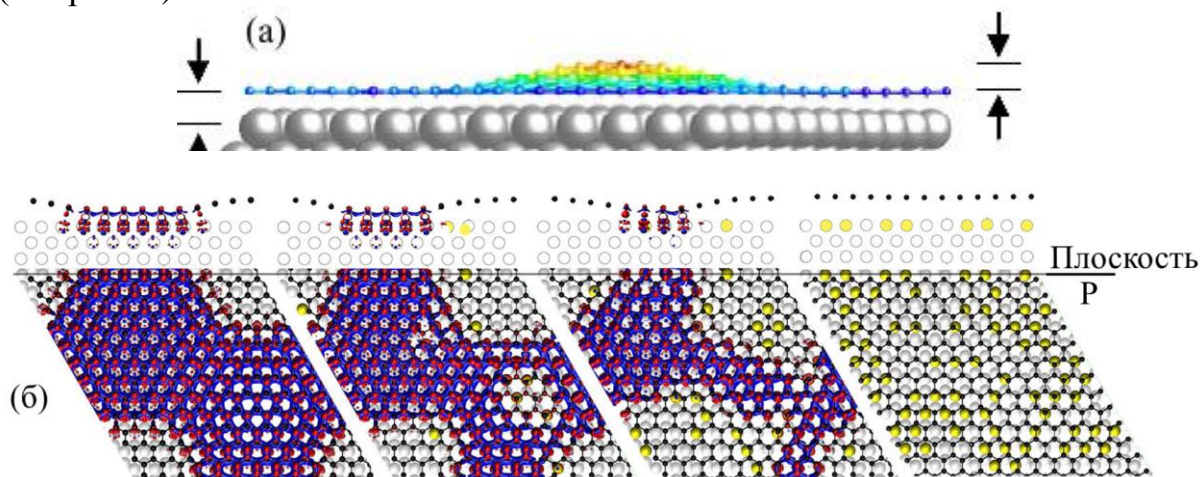


Рис. 2. Координационные конфигурации ячейки (размер 3,0 нм) периодической трансляции суперструктуры- I , сформированной при МД-моделировании интерфейса, образованного при взаимоналожении поверхностей монолиста графена и поверхности (0001)-пленки Ru : а – вид сбоку; стрелки иллюстрируют амплитуду корrugации монолиста графена (0,167 нм, стрелки слева) и расстояние d между плоскостями графена и Ru (0,22 нм, стрелки справа); б) легирующие кластерные фрагментации (111) пленок Pd после разогрева и выдержки при 1350 К исходной интерфейсной трехслойной системы – двух контактных плоскостей Ru , покрытых монослоем Pd_x ($x < 0,5$). Атомные радиусы $R_{Ru} = 0,134$ нм и $R_{Pd} = 0,137$ нм.

Адгезионный процесс в интерфейсе реализуется главным образом через образование связей между противоположащими на кратчайших расстояниях атомами $C - Ru$. Плотность таких позиций для формирования адгезионных связей существенно выше в суперструктуре (с элементарной ячейкой размером 3,0 нм). Высокая диффузионная подвижность атомов Ru (в сравнении с подвижностью атомов в пленках Ni и Ti на графене [6, 13]) в плоскости xy $D_{xy}(T)$, рассчитанная через среднеквадратичные смещения атомов Ru и показанная на рис. 3, характеризует неустойчивость созданного интерфейса. Интерес представляют состоящие, как из атомов одного элемента с разной степенью упорядочения, так и из атомов сплавов (например, $Ru_{1-x}Pd_{x \leq 0,5}Pd$ в монослое) с разной степенью упорядочения на основе трех координаций ГПУ (0001)– Ru . При легировании поверхностей раздела металлами с другими атомными размерами и координационными параметрами удается повысить термическую устойчивости не только электронных спектров [14], но и атомной структуры [15] интерфейсных систем. Так, после нанесения на внешнюю поверхность (0001)– Ru в интерфейсе дополнительного слоя атомов из Pd (см. рис. 2) и последующего разогрева до 1300 К был сформирован легированный кластерными фрагментациями Pd комбинированный биметаллический слой эквиатомного сплава $Ru - Pd$. Полученная структура, судя по уменьшению волнистости на 30 % (сокращения расстояний при отклонении атомов Me от плоскости интерфейса с 0,350 нм до 0,245 нм) и снижению парциальных коэффициентов диффузии $D_{xy}(T)$ для атомов Pd (см. рис. 3, средняя кривая и атомов Ru , нижняя кривая) температурной зависимости свидетельствуют о существенном улучшении термостабильности легированной слоистой интерфейсной структуры $Ru - Pd / G$.

Процесс формирования первичных конфигураций C_n на поверхности Pd , согласно результатам МД-моделирования [13], в значительной степени зависит не только от концентрации Pd $0,1 \leq x \leq 0,5$, флуктуаций электронной плотности вблизи атомов Pd , но и от их двумерной конфигурации именно в поверхностном слое. С изменением концентрации Pd (для $0,1 \leq x \leq 0,5$) межатомное расстояние $Pd - C$ при формировании осаждаемыми атомами ринг-кластерной суперрешетки менялось от 0,215 нм до 0,395 нм. Структурные конфигурации ринг-кластеров вокруг атомов Pd , формируемые при изменении его концентрации в интерфейсе $G / Pd_x Ru_{1-x}$, имеют иной характер как в изолированных кластерах Pd , так и в пленках Pd интерфейса G / Pd . Присутствие атомов Pd в пленках Ru снижает амплитуду флуктуаций структуры в графене интерфейса

$G/(0001) - Ru$, учитывая разный характер сорбции: $Pd - C$, как преимущественно адсорбционный (ввиду зарядопереноса), а для $Ru - C$ – хемосорбционный с $\pi - d$ орбитальной гибридизацией, особенно явной при анализе боковых проекций флуктуационных фрагментов C_n формируемого интерфейса G/Pd_xRu_{1-x} (с более слабыми связями $Pd - C$).

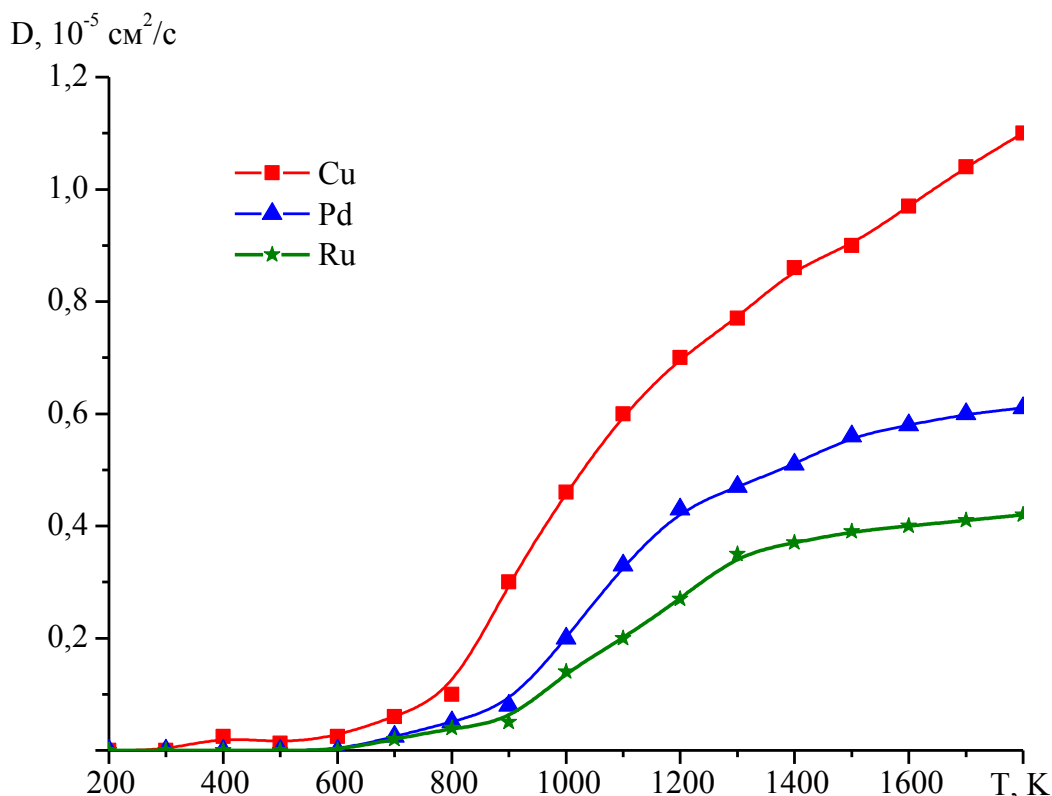


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициентов диффузии интерфейсов Me/G ($Me: Cu, Pd, Ru$).

В отличие от адсорбционных интерфейсов графена (контакты с Al и d – металлами Cu, Ag, Pt, Au) при формировании хемосорбционных интерфейсов графена с подложками Ru (как и с Ni, Ti, Co, Pd) из-за гибридизации состояний p_z – и d – состояний наблюдается разрушение уникальной электронной структуры – конуса Дирака графена с потерей специфических свойств проводимости [16]. Из проведенного нами анализа [13] экспериментальных температурных зависимостей электросопротивления металл/графеновых интерфейсов (металлы: Ti, Ni, Au, Cu, Cr и др.) следует, что функциональность контактных интерфейсных пар в электронных устройствах определяется прежде всего межатомными расстояниями d_{Me-C} (вдоль нормали к плоскости интерфейса), величиной зарядового транспорта со сдвигом уровня Ферми, изменением спектра зонной структуры, и характера сорбции (отмечалось

выше). Прецизионное интеркалирование межслоевой структуры (легирование) вышеуказанных интерфейсов $Me/G/Me$ ($Me: Ni, Ti$) реализуется эпитаксиальным (или CVD) осаждением дополнительного протекторного монослоя, допирующего интерфейсы электронами (т.е. как d –металлами с адсорбционными свойствами: Au, Cu, Pt , так другими – Al , щелочными [16] и даже гидрированием [17]).

Таким образом, при исследовании термической эволюции системы, сформированной взаимоналожением монолиста графена и плоскости (0001)– Ru установлено, что энергетика такого интерфейса определяется геометрией координаций связей с размещением из-за несоразмерности не всех атомов углерода над позициями координационных узлов плоскости (0001)– Ru . Это приводит к растяжению связей $C-C$, вызывает рост деформационных напряжений в узлах с параметрическим несоответствием размещений (атом C над атомом Ru), и, как итог, приводит к появлению дефектов вспучивания (с амплитудой до $\sim 0,17$ нм в листе графена, зависящей от концентрации легирующих атомов Pd , а также остаточной параметрической несоразмерности, вызывающей деформационные напряжения во всей структуре G/Pd_xRu_{1-x}).

Библиографический список:

1. **Мансури, Г.А.** Принципы нанотехнологии. Исследование конденсированных веществ малых систем на молекулярном уровне/ Г.А. Мансури; пер. с англ. А.С. Пак. – М.: Научный мир, 2008. – 320 с.
2. **Полухин, В.А.** Стабильность и термическая эволюция кластеров переходных металлов и кремния / В.А. Полухин, Н.А. Ватолин // Успехи химии. – 2015. – Т. 84. – № 5. – С. 445-498.
3. **Попов, А.М.** Вычислительные нанотехнологии / А.М. Попов. – М.: Изд-во «КноРус», 2014. – 312 с.
4. **Polukhin, V.A.** Comparative analysis of the thermosize effects of transition metal clusters that are free or deposited onto graphene. Molecular dynamics simulation / V.A. Polukhin, Yu.Ya. Gafner, I.V. Chepkasov, E.D. Kurbanova // Russian Metallurgy (Metally). – 2014. – V. 2. – № 3. – P. 112-125.
5. **Polukhin, V.A.** Classification of functional d-metal/graphene interfaces according to a sorption mechanism and the resistance to thermoactivated disordering and melting. MD simulation / V.A. Polukhin, E.D. Kurbanova, A.E. Galashev // Russian Metallurgy (Metally). – 2014. – V. 2014. – № 8. – P. 633-646.
6. **Galashev, A.E.** Computer analysis of the stability of copper films on graphene / A.E. Galashev, V.A. Polukhin // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2014. – V. 88. – № 6. – P. 995-999.
7. Научные основы нанотехнологий и новые приборы / под общей редакцией З. Кесалл, А. Хэмли, М. Геоген. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2011. – 528 с.

8. **Alfe`, D.** Fine tuning of graphene-metal adhesion by surface alloying / D. Alfe`, M. Pozzo, E. Miniussi et al. // Scientific Reports. – 2013. – V. 3. – P. 2430-1-2430-7.
9. **Riedl, C.** Quasi-free-standing epitaxial graphene on sic obtained by hydrogen intercalation / C.Riedl, C. Coletti, T. Iwasaki, A.A. Zakharov, U. Starke // Physical Review Letters. – 2009. – V. 103. – I. 24. – P. 246804-1-246804-4.
10. Bostwick, A. Observation of plasmons in quasi-freestanding doped graphene / A. Bostwick, S. Florian, T. Seyller et al. // Science. – 2010. – V. 328. – № 5981. – P. 999-1002.
11. **Sutter, P.W.** Epitaxial graphene on ruthenium / P.W. Sutter, J.I. Flege, E.A. Sutter // Nature Materials. – 2008. – V. 7. – P. 406-411.
12. **Vázquez de Parga A.L.** Periodically rippled graphene: growth and spatially resolved electronic structure / A. L. Vázquez de Parga, F. Calleja, B. Borca et al. // Physical Review Letters. – 2008. – V. 100. – I. 5. – P. 056807-1-056807-4.
13. **Polukhin, V.A.** Dependence of the thermal stability of the interface states of *d* – metals (*Cu, Pd, Ti, Ni*) and *Al* with graphene on the character of sorption and diffusion mobility in a contact zone / V.A. Polukhin, E.D. Kurbanova // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2015. – V. 89. – № 3. – P. 531-546.
14. **Pan, Y.** Formation of graphene on *Ru(0001)* surface / Y. Pan, D.X. Shi, H.J. Gao // Chinese Physics B. – 2007. – V. 16. – № 11. – P. 3151-3153.
15. **Marchini, S.** Scanning tunneling microscopy of graphene on *Ru(0001)* / S. Marchini, S. Günther, J. Wintterlin // Physical Review B. – 2007. – V. 76. – I. 7. – P. 075429-1-075429-9.
16. **Ватолин, Н.А.** Формирование границы раздела и электронной структуры при контакте планарных конфигураций графена и силицена на поверхностях *Ni, Pd, Ag* и *Pb* / Н.А. Ватолин, Э.Д. Курбанова, Н.С. Митрофанова, А.Б. Гусева, А.Е. Галашев, В.А. Полухин // Физическая химия и технология в металлургии: сборник трудов Института металлургии УрО РАН. – Челябинск: Южно-Уральское книжное издательство, 2015. – С. 10-38.
17. **Choi, K.S.** First-principles study of the interaction between graphene and hydrogen impurities / K.S. Choi, C.H. Park // Journal of Korean Physical Society. – 2009. – V. 54. – № 2. – P. 939-943.