

13,18

## Компьютерное изучение физических свойств медной пленки на поверхности нагретого графена

© А.Е. Галашев<sup>1</sup>, В.А. Полухин<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт промышленной экологии УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Институт материаловедения и металлургии

Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: galashev@ecko.uran.ru

(Поступила в Редакцию 8 февраля 2013 г.)

В окончательной редакции 4 марта 2013 г.)

Структурные, кинетические и механические свойства медной пленки, осажденной на одно- и двухслойный графен, изучены в молекулярно-динамической модели в диапазоне температур  $300 \leq T \leq 3300$  К. Сокращение размеров пленки в „зигзаг“ направлении происходит более медленно, чем в направлении „кресло“. Выявлены отличия в поведении атомов меди на одно- и двухслойном графене, появляющиеся по мере увеличения температуры. Атомы меди на двухслойном графене имеют более высокую горизонтальную подвижность во всем температурном диапазоне. Однако в вертикальном направлении атомы Cu становятся более подвижными на однослойном графене, начиная с температуры  $\sim 1500$  К. Компоненты тензора напряжений медной пленки, характеризующие действие сил на горизонтальные площадки, имеют острый экстремум при  $T = 1800$  К в случае однослойного графена, и характеризуются вполне гладким поведением для двухслойного графена.

### 1. Введение

Интерес к исследованию взаимодействия меди с графеном продиктован обстоятельствами, связанными с его получением и применением. Способы получения графена можно разделить на три основные группы. К первой принадлежат механические методы, использующие механическое отшелушивание. Ко второй относят химические методы, а к третьей — эпитаксиальные методы и метод термического разложения SiC подложки. Синтез графена методом химического газового охлаждения происходит путем разложения углеродсодержащего газа (например, метана) на углерод и водород при температуре около 1300 К в присутствии металлической фольги. Дальнейшее охлаждение металлической подложки инициирует выдавливание из металла диффундировавших атомов углерода и формирование графеновой пленки на поверхности подложки. Преимущество медной подложки над, например, никелевой состоит в том, что образование графена на меди происходит без диффузии углерода в объем металла, т.е. непосредственно на поверхности медной фольги [1]. Это облегчает получение монослойного графена. Выращенный на подложке из медной фольги слой графена может быть внедрен в прозрачные электроды сенсорных дисплеев [2]. Сначала двумерный кристалл углерода отделяется от металла с помощью полимерного адгезива, а затем переносится на субстрат-подложку сенсорного дисплея из полиэтилентерефталата. Перспективным представляется использование медно-графенового композита для изготовления самоохлаждающей системы

транзисторов, радикальным образом решающей проблему охлаждения компьютерных устройств [3]. У медно-графенового композита, полученного путем электрохимического осаждения меди на графеновые нанопластины, теплопроводность составляет  $460 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ , тогда как у меди она равна  $380 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ . Использование этого материала в электронных системах с большим тепловыделением обеспечивает также экономию средств за счет меньшего расхода меди. Осаждение меди на графен представляет значительный интерес в связи с получением наноматериалов с необычными магнитными свойствами [4]. Магнетизм комплексов, создаваемых атомами Cu, появляется как от *s*- и *p*-состояний (до 30%), так и благодаря окружению атомов Cu атомами С. Точечные дефекты оказывают влияние на магнетизм медно-углеродных комплексов. Механизм образования дефектов в графене при высоких температурах может быть изучен в компьютерном эксперименте. Такое моделирование позволяет также проследить за поведением атомов металла, внедряемых в дефекты.

Цель настоящей работы — исследовать изменения механических и кинетических характеристик адсорбированной на одно- и двухслойный графен монослойной медной пленки в процессе роста температуры.

### 2. Компьютерная модель

Потенциал Терсоффа, используемый для описания межатомных взаимодействий в графене, основывается на концепции порядка связи. Потенциальная энергия между двумя соседствующими атомами *i* и *j* записывается

как [5]

$$V_{ij} = f_C(r_{ij}) [A \exp(-\lambda^{(1)} r_{ij}) - B b_{ij} \exp(-\lambda^{(2)} r_{ij})],$$

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

где  $b_{ij}$  — многочастичный параметр порядка связи, описывающий как создается энергия образования связи (притягательная часть  $V_{ij}$ ) при локальном атомном размещении благодаря присутствию других соседствующих атомов. Потенциальная энергия является многочастичной функцией положений атомов  $i$ ,  $j$  и  $k$  и определяется параметрами

$$b_{ij} = \left( 1 + \beta^n \xi_{ij}^n \right)^{-1/(2n)},$$

$$\xi_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_C(r_{ij}) g(\theta_{ijk}),$$

$$g(\theta) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{[d^2 + (h - \cos \theta)^2]},$$

где  $\xi$  — эффективное координационное число,  $g(\theta)$  — функция угла между  $r_{ij}$  и  $r_{ik}$ , которая стабилизирует тетраэдрическую структуру. Были использованы параметры потенциала Терсоффа для углерода, данные в работе [5].

Потенциал Саттэна—Чена успешно использовался как для моделирования объемных металлов, так и металлических кластеров [6]. Потенциальная энергия Саттэна—Чена записывается как

$$U^{\text{SC}} = \varepsilon \left[ \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} V(r_{ij}) - c \sum_i \sqrt{\rho_i} \right],$$

где

$$V(r_{ij}) = (a/r_{ij})^n, \quad \rho_i = \sum_{j \neq i} (a/r_{ij})^m,$$

где  $\varepsilon$  — параметр с размерностью энергии,  $c$  — безразмерный параметр,  $a$  — параметр с размерностью длины, который выбирается обычно равным постоянной решетки,  $m$  и  $n$  — положительные целые, причем  $n > m$ . Степенная форма вкладов позволяет удачно сочленять короткодействующие взаимодействия, представляемые  $N$ -частичным членом, с ван-дер-Ваальсовым „хвостом“, определяющим дальное действие. Использовались следующие значения параметров SC-потенциала для меди:  $m = 6$ ,  $n = 9$ ,  $\varepsilon = 12.382 \text{ meV}$ ,  $c = 39.432$  [6].

Для описания взаимодействия медь—углерод использовался потенциал Морзе:

$$V(r_{ij}) = D_0 \left( \exp[-2\alpha(r_{ij} - r_m)] - 2 \exp[-\alpha(r_{ij} - r_m)] \right).$$

Моделирование проводилось со следующими значениями параметров потенциала Морзе:  $D_0 = 87 \text{ meV}$ ,  $\alpha = 1.7 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $r_m = 2.2 \text{ \AA}$  [7].

В исходном состоянии атомы Cu размещались над центрами шестиугольных ячеек, образованных атомами C, при этом пропускалась каждая смежная углеродная ячейка как в продольном, так и в поперечном направлении. Такое размещение оправдано в силу того, что ближайшее расстояние между атомами графена составляет  $1.42 \text{ \AA}$ , в то время как аналогичная характеристика для кристалла меди равна  $2.556 \text{ \AA}$ . В итоге имеем плоское размещение атомов Cu, соответствующее растянутой (111) плоскости ГЦК структуры, с минимальным расстоянием между атомами меди  $6.507 \text{ \AA}$ . Атомы Cu были приближены к атомам C на расстояние  $2.243 \text{ \AA}$ , вычисленное по теории функционала плотности [8]. Численное решение уравнений движения выполнялось методом Рунге—Кутты 4 порядка с временным шагом  $10^{-16} \text{ s}$ . Длительность расчета при каждой температуре составляла 1 млн. временных шагов или 100 ps. Расчеты начаты при температуре 300 К. После каждого 1 млн. временных шагов температура системы повышалась на 500 К и расчет продолжался. Последний, седьмой расчет выполнен при температуре 3300 К. Аналогичные расчеты были выполнены для двухслойного графена. Графеновые листы располагались в соответствии с укладкой Бернала (ABAB...) точно таким же способом, как в объемном графите. Расстояние между листами графена взято равным предсказанному в приближении функционала плотности ( $3.347 \text{ \AA}$ ) [9]. Взаимодействие между атомами C, принадлежащими слоям A и B, рассматривалось на основе использования потенциала Леннарда—Джонса с параметрами  $\sigma_{\text{CC}} = 3.2963 \text{ \AA}$  и  $\varepsilon_{\text{CC}} = 0.0052 \text{ eV}$  [10]. Лист графена, содержащий 210 атомов, расширялся в горизонтальных  $x$ -,  $y$ -направлениях за счет применения периодических граничных условий (ПГУ). Действие ПГУ также распространялось на металлическую пленку. В вертикальном  $z$ -направлении граничные условия были свободными. Полученная при  $T = 300 \text{ K}$  полная энергия свободного однолистного графена равна  $-7.02 \text{ eV}$ , что согласуется в квантово-механическом расчете ( $-6.98 \text{ eV}$ ) [11]. Вычисленная энергия взаимодействия медь—графен при этой температуре составила  $-1.4 \text{ eV}$ . Рассчитанная через флуктуации кинетической энергии теплоемкость  $c_v$  однослойного графена увеличивается в температурном интервале  $300 \leq T \leq 1300 \text{ K}$  от 19 до  $28 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ , что соответствует экспериментальным значениям этой величины ( $23.74$ – $26.80 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ) [12].

Коэффициент самодиффузии вычислялся через автокорреляционную функцию скорости атомов меди:

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{v}(t + t_0) \mathbf{v}(t_0) \right\rangle dt,$$

где угловые скобки обозначают усреднение по набору начальных моментов времени  $t_0$ ,  $N$  — число атомов меди.

Напряжение в местоположении атома  $i$  металлического кластера определяется как [6]

$$\sigma_{\alpha,\beta}(i) = \frac{\varepsilon}{2a^2\Omega_i} \sum_{i \neq j}^k \left[ -n(a/r_{ij})^{n+2} + cm(1/\sqrt{\rho_i} + 1/\sqrt{\rho_j})(a/r_{ij})^{m+2} \right] r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta,$$

где объем, относящийся к индивидуальному атому  $\Omega_i$ , может быть ассоциирован с объемом многогранника Вороного, связанного с атомом  $i$ .

### 3. Результаты расчета

Исходное размещение атомов Cu на листе графена является оптимальным с точки зрения их взаимодействия с подложкой, но не является равновесным для металлической системы с регулярной упаковкой атомов при температуре 300 К. Вследствие этого уже при данной температуре наблюдается значительное сближение атомов металла, так что размер металлической пленки сокращается, причем более существенно в поперечном („кресло“) направлении, чем в продольном („зигзаг“) направлении (рис. 1). Определение размера пленки связано с нахождением средних  $x$ -,  $y$ -координат трех крайних не испарившихся атомов Cu. Испарившимися считались атомы, отдалившиеся от всех других атомов на расстояние, превышающее 3 Å. С ростом температуры наблюдаются некоторые колебания в сокращении размера в направлении „зигзаг“, однако в направлении „кресло“ идет почти монотонное уменьшение размера пленки. При любой температуре сокращение размера в направлении „кресло“ превышает уменьшение длины пленки в „зигзаг“ направлении. При температурах 1300 К и выше сокращение размера пленки происходит как за счет сближения атомов металла в  $xy$ -плоскости, так и за счет их испарения (перемещения в  $z$ -направлении). Продольный размер пленки двухслойного графена с повышением температуры уменьшается более плавно, а поперечный размер сокращается не настолько быстро, как в случае однослойного графена. В итоге, при  $T = 3300$  К уменьшение длины металлической пленки в направлении „зигзаг“ оказывается большим для двухслойного графена, а в направлении „кресло“ — для однослойного. В работе [13] в МД модели двумерной гексагональной решетки с использованием потенциала Бреннера [14] исследовалось плавление наноленты графена. Продолжающийся с увеличением времени расчета уход атомов из наноленты и образование пустот при  $T = 3400$  К было интерпретировано как плавление графена. Однако в [15] методом Монте–Карло с использованием потенциала LСВОРП [16] и двумерного критерия Линдемана было получено значительно более высокое значение (4900 К) температуры плавления графена.

Переход пленки металла в жидкое состояние сопровождается сосредоточением большинства атомов Cu

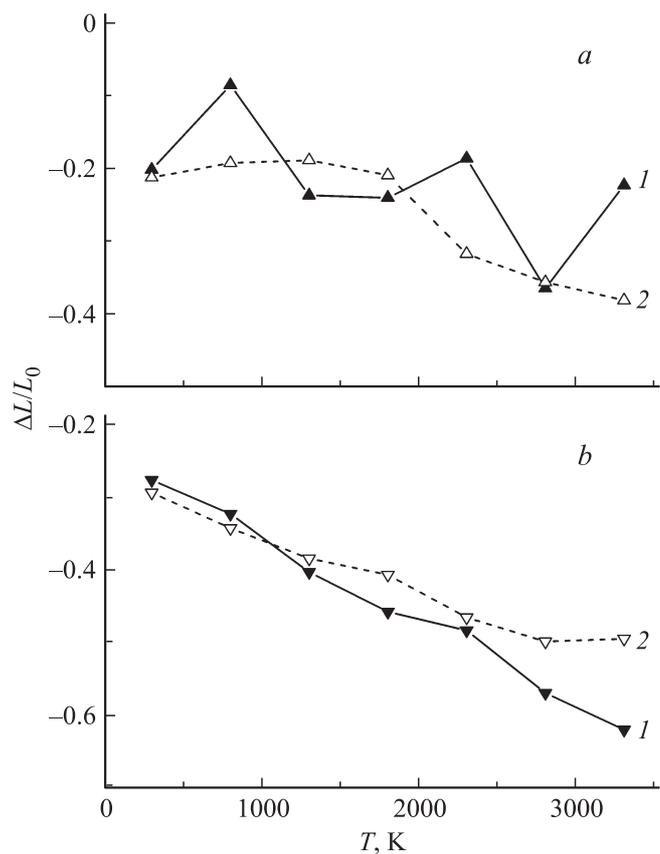
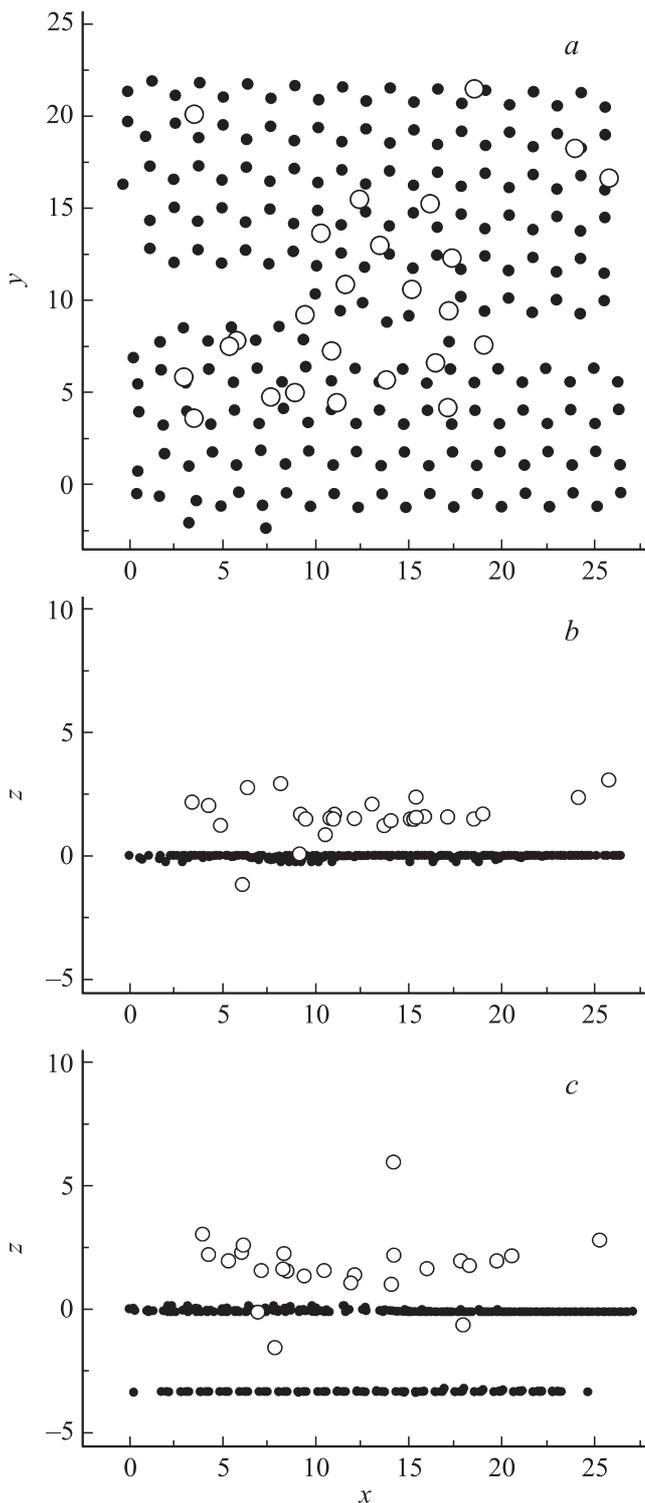
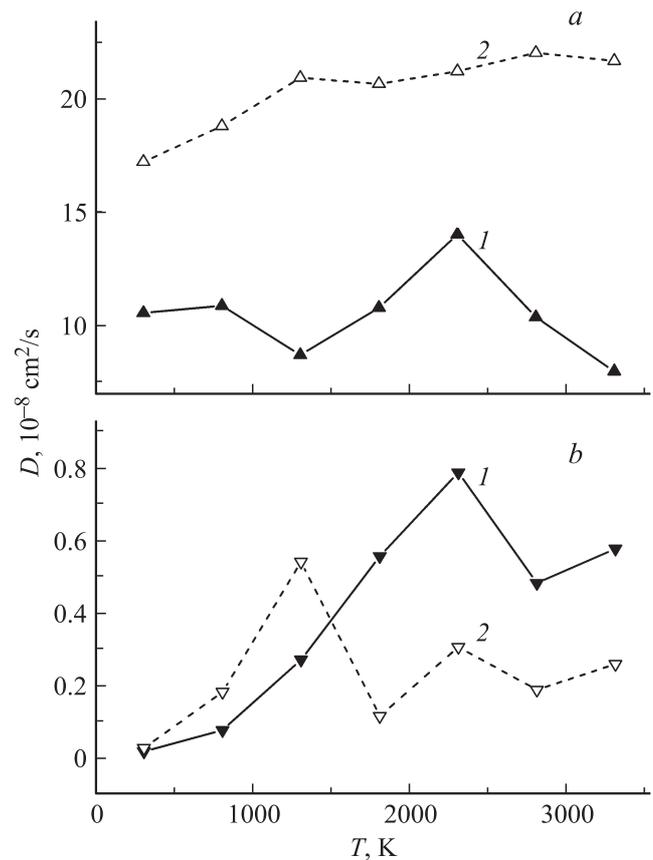


Рис. 1. Относительное изменение размера медной пленки в (а) продольном и (б) поперечном направлении: 1 — на однослойном графене, 2 — на двухслойном графене.

преимущественно в центральной области графенового листа (рис. 2). При этом основная часть атомов собирается в плоскую каплю, имеющую округлое очертание. Такая картина наблюдается при более низкой температуре (1300 К), чем температура плавления массивного кристалла меди (1356 К). В этом состоянии на листе графена образуются две продольные трещины (от центра к краям). Атомы Cu при  $T = 1300$  К уже не располагаются в  $xy$ -плоскости, но имеют смещения в  $z$ -направлении (как вверх, так и вниз), не приводящие к значительному удалению от основного материала металлической пленки или листа графена. Именно в этом состоянии впервые наблюдается проникновение одного из атомов Cu на другую сторону графенового листа. При температуре 1800 К начинается испарение отдельных атомов Cu вверх. Температура кипения массивной жидкой меди выше этой температуры более, чем на 1000 К (2840 К). Испарение, равно как и проникновение атомов Cu на другую сторону листа графена, заметно усиливается при температуре 2300 К. Однако при  $T = 2800$  К атомы Cu сильнее сближаются друг с другом и прижимаются к листу графена, а при  $T = 3300$  К вновь интенсифицируется испарение и проникновение атомов Cu на другую сторону листа графена. Отсутствие второго слоя графена изменяет поведение



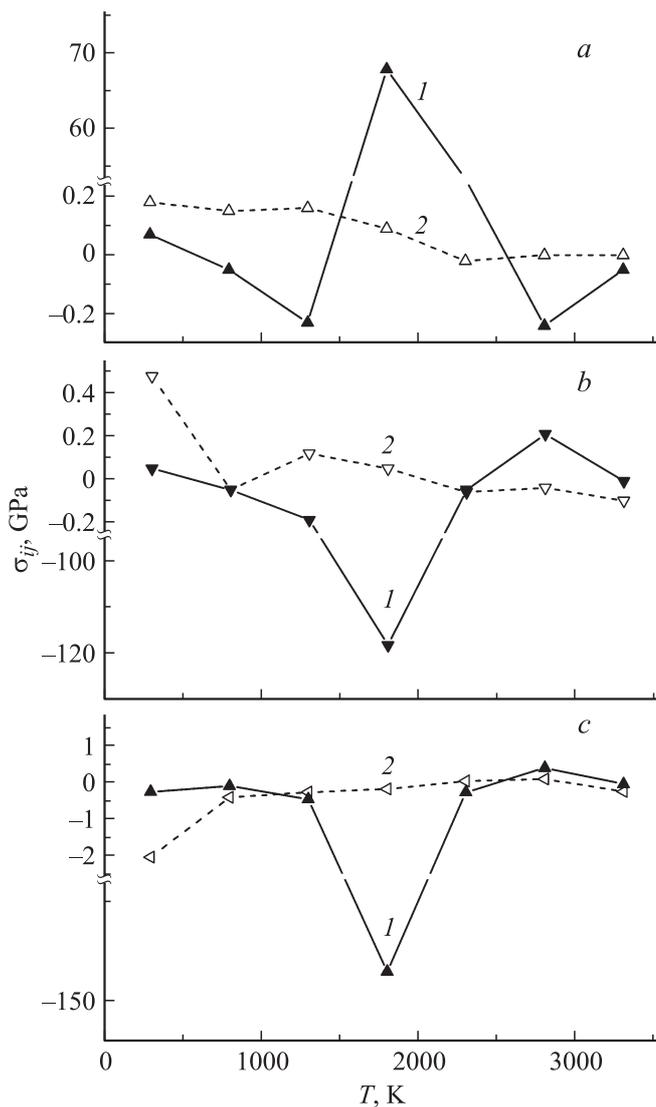
**Рис. 2.** (a) —  $xy$  и (b) —  $xz$  проекции конфигураций медной пленки на однослойном графене при температуре 1300 К, соответствующие моменту времени 100 ps; (c) —  $xz$  проекция конфигураций медной пленки на двухслойном графене, относящаяся к той же самой температуре и моменту времени. Координаты атомов представлены в ангстремах. Атомы меди показаны открытыми кружками, а атомы углерода — сплошными.



**Рис. 3.** Коэффициент самодиффузии атомов меди (a) — в горизонтальной плоскости, (b) — в вертикальном направлении: 1 — на однослойном графене, 2 — на двухслойном графене.

атомов Cu, осажденных на первый слой, с увеличением температуры. В этом случае трещины на листе графена, достаточные для просачивания атомов Cu, образуются уже при  $T = 800$  К. Просочившиеся атомы притягиваются вторым графеновым слоем и несколько сильнее отдаляются от первого слоя, чем в случае однослойного графена. Однако ни в одном из случаев, даже при  $T = 3300$  К, атомы Cu не просачиваются сквозь второй графеновый слой. Скорее просочившиеся через первый слой атомы Cu просто накапливаются в зазоре между слоями графена, поскольку оба слоя в равной степени притягивают их к себе.

Наличие второго слоя графена значительно усиливает подвижность атомов Cu в плоскости  $xy$ , а при высоких температурах ослабляет ее в  $z$ -направлении (рис. 3). Только до температуры  $T = 1300$  К подвижность атомов Cu в вертикальном направлении при их нахождении на двухслойном графене выше, чем на однослойном. В случае однослойного графена максимум коэффициента самодиффузии  $D$  приходится на температуру 2300 К как при  $xy$ -перемещениях, так и при движении в  $z$ -направлении. Для двухслойного графена максимальное значение  $D_{xy}$  соответствует температуре 2800 К, а наибольшее значение  $D_z$  — температуре 1300 К.



**Рис. 4.** Компоненты тензора напряжений: (а) —  $\sigma_{xx}$ , (б) —  $\sigma_{yy}$ , (с) —  $\sigma_{zz}$  медной пленки: 1 — на однослойном графене, 2 — на двухслойном графене.

Так как температура 1300 К близка к температуре плавления меди, то при этой температуре следовало ожидать появления экстремумов в зависимости  $D_{xy}(T)$ . По мере собирания атомов Cu в каплю на однослойном графене значение  $D_{xy}$  сначала увеличилось (атомы Cu разогнались за счет сил взаимного притяжения), а затем уменьшилось (при  $T = 1300$  К). Уменьшение подвижности атомов связано с увеличением плотности „двумерной“ жидкой металлической капли. Дальнейший рост температуры вновь привел к подъему горизонтальной подвижности атомов вследствие их движения как за  $x$ ,  $y$ -пределы листа, так и в вертикальном направлении. До  $T = 2300$  К бóльший вклад в величину  $D$  (обоих направлений) дают атомы,двигающиеся вверх и удаляющиеся от поверхности листа. Другая, меньшая часть атомов, двигается по направлению к поверхности листа. Сначала их вклад в коэффициент  $D$  относительно

небольшой, но по мере достижения температур, превышающих 2300 К, они начинают сильно тормозиться встречающимися их атомами углерода. Это приводит к понижению значений коэффициентов  $D_{xy}$  и  $D_z$  и порождает главный максимум в зависимостях 1 на рис. 3, а, б. Коэффициент  $D_{xy}$  атомов Cu, находящихся над двухслойным графеном, имеет слабо выраженные максимумы при  $T = 1300$  К и 2800 К. Эти экстремумы также обусловлены, с одной стороны, сближением атомов и их объединением в жидкую, разрушающуюся с ростом температуры каплю, а с другой — „игрой“ вкладов от вертикальных перемещений атомов в противоположных направлениях. Эта „игра“ отчетливо проявляется в зависимости 2 рис. 3, б, имеющей осциллирующее поведение с максимумами при 1300 К и 2300 К. Минимум при  $T = 2800$  К для зависимости  $D_z(T)$  (рис. 3, б) можно объяснить прохождением точки кипения в модели, с последующим увеличением подвижности атомов Cu с ростом температуры.

Существенно разные изменения с температурой претерпевают компоненты тензора напряжений  $\sigma_{zx}$ ,  $\sigma_{zy}$  и  $\sigma_{zz}$ , характеризующие действие координатных компонент силы в плоскости  $xy$ , для пленки Cu на одно- и двухслойном графене (рис. 4). Зависимости этих компонент от температуры в случае однослойного графена имеют сложное поведение. Однако общим для каждой из температурных зависимостей этих компонент является наличие острого экстремума при  $T = 1800$  К. При данной температуре наблюдалось образование плотных сгустков из атомов меди в центральной части графенового листа, в местах нахождения перемычек между трещинами, т. е. сильные напряжения металлической пленке могли передаваться от разлома в листе графена. При всех других температурах эти компоненты напряжений для одно- и двухслойного графена имеют соизмеримые величины. Причем при самой высокой температуре ( $T = 3300$  К) разница в значениях соответствующих компонент (для случая одно- и двухслойного графена) заметно ниже, чем при наиболее низкой температуре ( $T = 300$  К).

#### 4. Заключение

Атомы меди, первоначально регулярно размещенные в междоузлиях одно- и двухслойного графена, образуют неустойчивую металлическую пленку, стремящуюся уменьшить свой размер. Как в случае одно-, так и двухслойного графена наиболее сильное уменьшение размера пленки Cu происходит в поперечном направлении („кресло“). Нагревание пленки стимулирует уменьшение ее первоначальных размеров. При высоких температурах сокращение размеров идет как за счет сближения атомов Cu, так и вследствие испарения этих атомов с подложки. Температурное уменьшение размера пленки в направлении „зигзаг“ сопровождается сильными флуктуациями относительного изменения длины. Продольный размер пленки быстрее уменьшается с температурой для

меди, осажденной на двухслойном графене, а поперечный — на однослойном. Трещины, образуемые на графене при повышении температуры, дают возможность атомам меди проникать на противоположную сторону листа. Первое попадание атома Cu на противоположную сторону листа происходит при более низкой температуре (800 К) для двухслойного графена. При высоких температурах прохождение атомов Cu через верхний лист для двухслойного графена идет более интенсивно, чем через однослойный графен. Подвижность атомов меди в горизонтальном направлении при всех температурах выше в случае их осаждения на двухслойный графен, подвижность же в вертикальном направлении у атомов меди на однослойном графене становится выше, начиная с температуры  $\sim 1500$  К. Компоненты тензора напряжений медной пленки, отражающие действие сил на горизонтальную площадку, имеют принципиально разное поведение в случаях нахождения пленки на одно- или двухслойном графене. Чрезвычайно острый экстремум в температурной зависимости этих компонент для случая осаждения пленки на однослойный графен появляется при температуре 1800 К, и может быть вызван воздействием разлома графенового листа на „островки“ плотной упаковки Cu атомов.

## Список литературы

- [1] M.G. Rybin, A.S. Pozharov, E.D. Obratsova. *Phys. Status Solidi C* **7**, 2785 (2010).
- [2] P.A. Obratsov, M.G. Rybin, A.V. Tyurnina, S.V. Garnov, E.D. Obratsova, A.N. Obratsov, Y.P. Svirko. *Nano Lett.* **11**, 1540 (2011).
- [3] K. Jagannadham. *Metallurg. Mater. Trans. B* **43**, 316 (2011).
- [4] A.V. Krashennnikov, P.O. Lehtinen, A.S. Foster, P. Pyykko, R.M. Nieminen. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 126 807 (2009).
- [5] J. Tersoff. *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2879 (1988).
- [6] H. Rafii-Tabar. *Phys. Rep.* **325**, 239 (2000).
- [7] A. Oluwajobi, X. Chen. *Int. J. Automation & Computing* **8**, 326 (2011).
- [8] Z. Xu, M.J. Buehler. *J. Phys.: Cond. Matter.* **22**, 485 301 (2010).
- [9] E.K. Yu, D.A. Stewart, S. Tiwari. *Phys. Rev. B* **77**, 195 406 (2008).
- [10] M.C.F. Wander, K.L. Shuford. *J. Phys. Chem.* **114**, 20 539 (2010).
- [11] С.Ю. Давыдов. *ФТТ* **54**, 821 (2012).
- [12] G.K. White, S.J. Collocott. *J. Phys. Chem. Ref. Data.* **13**, 1251 (1984).
- [13] J. Hu, X. Ruan, Y.P. Chen. *Nano Lett.* **9**, 2730 (2009).
- [14] D.W. Brenner. *Phys. Rev. B* **42**, 9458 (1990).
- [15] K.V. Zakharchenko, A. Fasolino, J.H. Los, M.I. Katsnelson. *J. Phys. Cond. Matter* **23**, 202 202 (2011).
- [16] J.H. Los, L.M. Ghiringhelli, E.J. Meijer, A. Fasolino. *Phys. Rev. B* **72**, 214 102 (2005).