

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

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ  
КАФЕДРА ОБЩЕЙ ФИЗИКИ

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ  
«МОДЕЛИРОВАНИЕ НАПЫЛЕНИЯ МЕДИ НА ГРАФЕН  
МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ»

Выполнил студент  
205м группы  
Худяков С.В.

---

Научный руководитель  
д.ф.-м.н. Колесников С.В.

---

Допущена к защите: \_\_\_\_\_

Зав. кафедрой д.ф.-м.н., проф. Салецкий А.М.

---

Москва  
2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
Глава 1. Металлические нанокластеры на графене (обзор литературы) .....	6
1.1. Графен, его структура, свойства и методы получения .....	6
1.2. Металлические нанокластеры на графене, лежащем на различных по- верхностях .....	7
1.2.1. Графен на поверхности меди .....	7
1.2.2. Металлические нанокластеры на графене, лежащем на поверхно- сти меди (111) .....	8
1.2.3. Нанокластеры меди на графене .....	10
1.3. Методы напыления металлов на поверхности .....	11
1.3.1. Физическое осаждение из газовой фазы .....	11
1.3.2. Химическое осаждение из газовой фазы .....	12
1.4. Теоретические методы изучения наноструктур .....	13
1.4.1. Метод функционала плотности .....	13
1.4.2. Метод молекулярной динамики .....	13
1.5. Проблемы моделирования процессов самоорганизации металлических нанокластеров на графене и пути их решения .....	14
Постановка задачи.....	15
Глава 2. Методика и объект исследования .....	16
2.1. Метод молекулярной динамики .....	16
2.2. Моделирование при постоянной температуре .....	16
2.3. Потенциалы межатомного взаимодействия .....	18
2.4. Кристаллическая решетка свободного графена .....	20
2.5. Муаровая структура графена, лежащего на подложке Cu(111) .....	21
Глава 3. Результаты моделирования движения атома меди при напылении на графен .....	24
3.1. Начальные условия .....	24
3.2. Исследование движения атома меди на графене .....	24

3.2.1. Динамика атома меди на начальном этапе и его термализация ...	24
3.2.2. Выбор критерия термализации .....	25
3.3. Исследование движения атома меди на свободном графене .....	26
3.3.1. Движение атома меди на свободном графене до термализации при низкой температуре .....	26
3.3.2. Исследование движения атома меди на свободном графене до термализации при комнатной температуре .....	28
3.3.3. Исследование равновесной диффузии атома меди на свободном графене .....	29
3.3.4. Вероятностное распределение средней длины свободного пробега .....	31
3.3.5. Вероятность адсорбции атомов меди на графене .....	32
3.4. Исследование движения атома меди на графене, лежащем на поверхности меди (111) .....	34
3.4.1. Влияние наличия подложки на движение атома меди до термализации .....	34
3.4.2. Характеристики свободного пробега атома меди на графене, лежащем на медной подложке после термализации .....	36
РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ .....	38
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	39

## ВВЕДЕНИЕ

Создание упорядоченных систем нанокластеров является сегодня областью активных исследований, поскольку такие наноструктуры обладают целым рядом замечательных свойств и имеют широкое практическое применение. В частности, металлические и полупроводниковые нанокластеры могут использоваться как массивы квантовых точек [1] - в качестве элементной базы в вычислительной технике, а также для устройств памяти, где могут обеспечить сверхмалые размеры, увеличение ёмкости и быстродействия. Как правило, для эффективного применения нанокластеров требуется, чтобы их плотность сочеталась с пространственной упорядоченностью.

Адсорбция металлов на хорошо структурированные поверхности дает возможность создания и дальнейшей самоорганизации металлических нанокластеров путем поверхностной диффузии. Здесь большие возможности предоставляет использование муаровых структур графена, лежащего на металлических подложках. Показано, что напыление металла на такой графен приводит к созданию в углублениях муара нанокластеров [2], которые могут быть упорядочены с большой точностью и заданным периодом. Поэтому изучение данного вида адсорбции является актуальным.

Высокой плотности точек можно добиться эпитаксиальным методом построения кластеров, при котором можно контролировать с атомной точностью положение отдельных частиц. Одним из таких методов является термическое испарение с осаждением из газовой фазы. В устройствах для такого напыления происходит нагрев вещества до значительных температур, превышающих температуру плавления, и дальнейшее осаждение его на поверхность. Для получения чистых образцов процесс осаждения должен происходить в условиях сверхвысокого вакуума.

Для сокращения затрат на реальные эксперименты важным является компьютерное моделирование процесса эпитаксиального роста кластеров. Пер-

вым этапом моделирования роста на муаровой структуре графена является исследование диффузии одиночного атома на графене.

В настоящей работе проводится численное моделирование методом молекулярной динамики (МД) процесса термического испарительного напыления одного атома меди на поверхность графена при различных условиях.

Выбор меди в качестве металла для подложки обоснован близостью постоянной кристаллической решетки графена и расстояния между ближайшими соседями в кристалле меди. Взаимодействие между атомами меди и углерода приводит к появлению муаровой структуры графена на поверхности меди (111).

В качестве напыляемого вещества также выбрана медь по следующим двум причинам. Во-первых, диффузия и кластеризации атомов меди на графене, лежащем на различных поверхностях, исследована экспериментально [7, 17-22]. Во-вторых, расположение атомов одного вещества с обеих сторон от графена позволяет уменьшить число подгоночных констант в межатомных потенциалах, что делает задачу более фундаментальной.

# Глава 1. Металлические нанокластеры на графене (обзор литературы)

## 1.1. Графен, его структура, свойства и методы получения

Графен – двумерная аллотропная модификация углерода, представляющая собой двумерный кристалл с гексагональной решеткой (рис. 1). Атомы углерода находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации и связаны между собой  $\sigma$ - и  $\pi$ -связями. Впервые графен был получен в 2004 г. А.К. Геймом и К.С. Новосёловым в 2004 г. [3], за что в 2010 г. им была присуждена Нобелевская премия. Графен обладает очень большой прочностью, электропроводностью, теплопроводностью, оптической прозрачностью. При этом он имеет экстремально малую толщину в один атом углерода и обладает большой гибкостью.

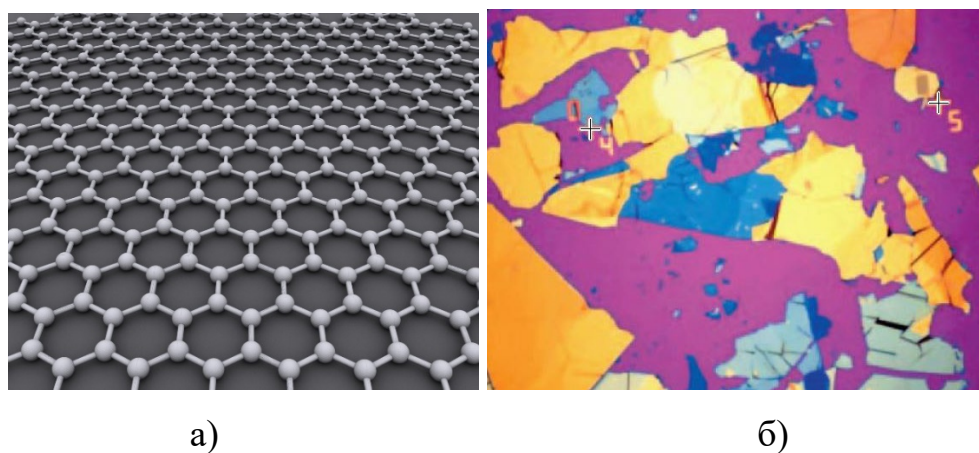


Рис. 1. а) гексагональная двумерная решетка; б) графен на поверхности  $SiO_2$ , цвет от красного к синему соответствует меньшему числу слоев [4].

Основные методы получения графена – механическое расслоение графита, химическое расщепление графита, химическое осаждение из газовой фазы. Первый метод предполагает механическое отделение углеродных слоёв от графита, например, с помощью клейкой ленты [4]. Вторая группа методов характеризуется применением активных химических веществ, применяемых к графиту. Наиболее эффективным является метод химического осаждения углерода из газовой фазы. Этим методом получены максимальные по площади слои бездефектного графена [5].

## 1.2. Металлические нанокластеры на графене, лежащем на различных поверхностях

### 1.2.1. Графен на поверхности меди

При выращивании графена на подложках из металлов, имеющих точную периодическую кристаллическую решетку, нужно учитывать межатомное взаимодействие графена и подложки. Несовпадение периодов кристаллических решеток графена и поверхностей металла подложки приводит к искривлению графена, в результате чего графен приобретает муаровую структуру (рис 2). Пространственная периодичность муаровой структуры графена приводит к появлению упорядоченности нанокластеров, растущих на графене. Физическим процессом, способствующим дальнейшему росту кластеров, служит поверхностная диффузия. Исследованиям муаровых структур графена на поверхностях металлов посвящены работы [8-10]. В [8, 9] методом молекулярной динамики с помощью уточненных (согласно методу функционала плотности) параметров потенциалов исследована структура графена, лежащего на поверхности Cu(111). Найден период муаровой структуры, расстояния между атомами графена и меди, энергия связи графена и меди и др. В работе [10] найдены энергии связи для поверхностей меди (111), (100), (110), (112), повернутых относительно графена на различные углы. Угол поворота графена относительно меди отсчитывается от направления «зигзаг» графена до направления [110] элементарной ячейки меди.

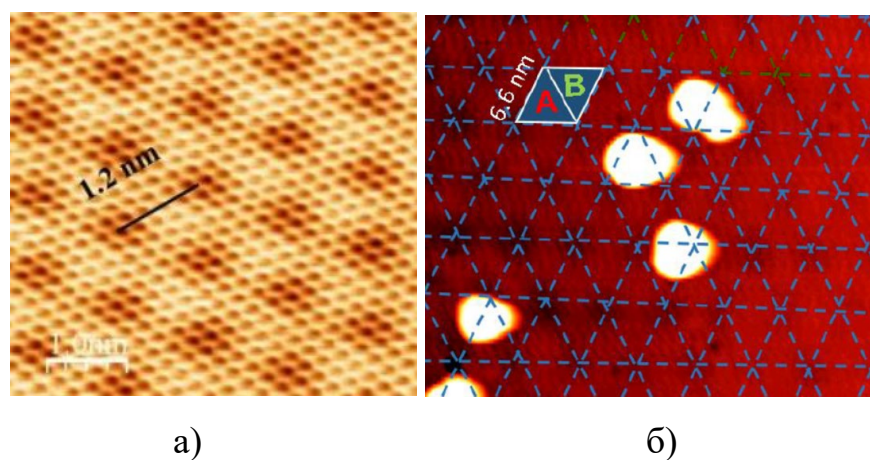


Рис. 2. а) муаровая структура графена на Cu(111) (5x5 нм);  
б) нанокластеры платины на графене на Cu(111) (50x50 нм) [12]

### 1.2.2. Металлические нанокластеры на графене, лежащем на поверхности меди (111)

Поверхность меди (111) хорошо согласовывается с гексагональной структурой графена: период решетки графена составляет 2,46 Å, а расстояние между ближайшими соседями в решетке меди – 2,56 Å.

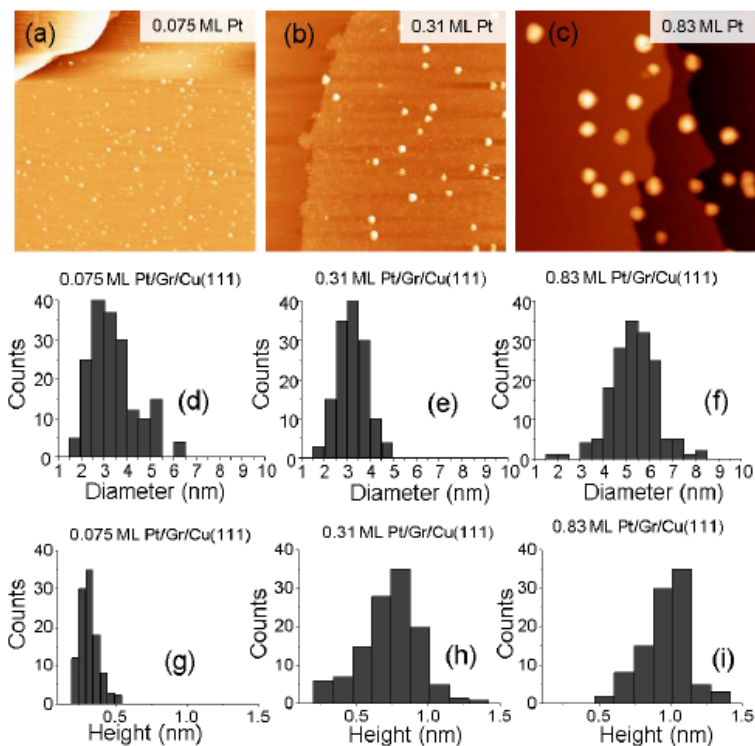


Рис. 3. Изображения, полученные с помощью сканирующего туннельного микроскопа (a, b, c), при различном количестве напыленной меди в монослоях и распределение нанокластеров платины на графене на Cu(111) по диаметру в нм (d,e,f) и высоте в нм (g,h,i) [12].

Ряд публикаций посвящен изучению особенностей расположения и роста нанокластеров металлов платиновой группы на графене на поверхности меди (111). Нанокластеры родия изучаются в [11, 12], платины – в работе [12], палладия – в [13, 14]. Получены распределения нанокластеров этих металлов по диаметру и высоте для различного количества напыленного металла при комнатной температуре (рис. 3). Показано, что для нанокластеров Pt свойственна большая плотность и меньшие размеры, чем для Rh. Расположение нанокластеров Pt более точно совпадает с углублениями муаровой структуры графена (рис. 2б), чем расположение нанокластеров Rh и Pd. Обнаружена вы-



сокая температурная устойчивость нанокластеров Pt, увеличение их размеров одновременно со снижением плотности происходит лишь при 800 К (рис. 4)

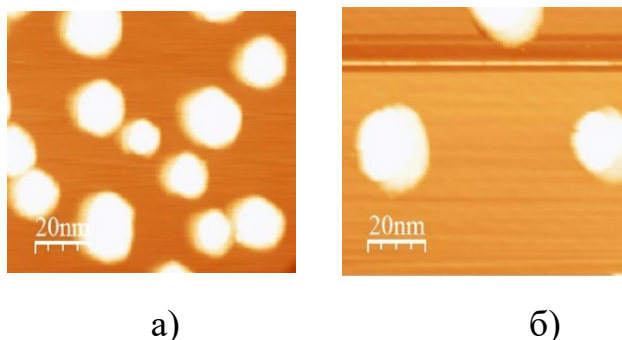


Рис. 4. Размеры нанокластеров Pt при нагревании а) до 700 К; б) до 800 К.

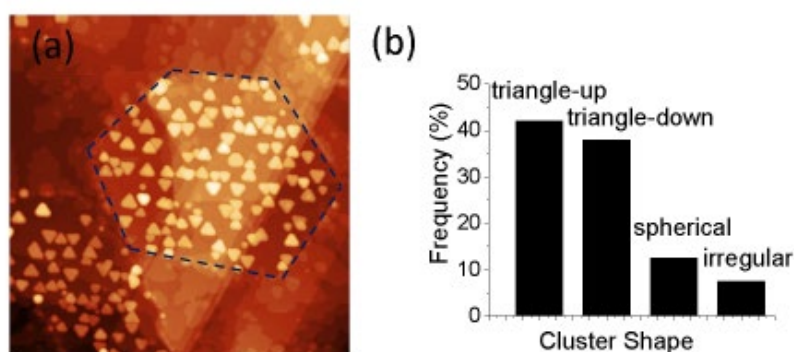


Рис. 5. а) расположение на муаровой структуре и б) распределение нанокластеров Pd в зависимости от геометрической ориентации [14]

Получены распределения нанокластеров палладия по их форме и ориентации (рис. 5). Выявлено, что их трехмерный рост идет преимущественно в областях, содержащих кластеры хорошо выраженной треугольной формы. Преимущественная (энергетически выгодная) ориентация треугольника зависит от типа решетки на участке муаровой структуры (ГПУ или ГЦК), равновесный рост нанокластеров обеих ориентаций обусловлен одинаковой вероятностью их появления на обоих типах решетки [13].

В работе [15] приведены результаты исследования нанокластеров железа на графене на поверхности меди (111) методом функционала плотности. Вычислена энергия адсорбции и расстояние между атомами железа и графеном. Установлено, что при адсорбции поверхность графен/медь (111) заряжается отрицательно вследствие переноса заряда. Исследовано образование нанокластеров до 9 атомов Fe (рис. 6). Найдены расстояния между атомами Fe в

нанокластерах на графене на поверхности Cu(111). Установлено, что эти расстояния существенно больше, чем в нанокластерах, образующихся непосредственно в газовой фазе.

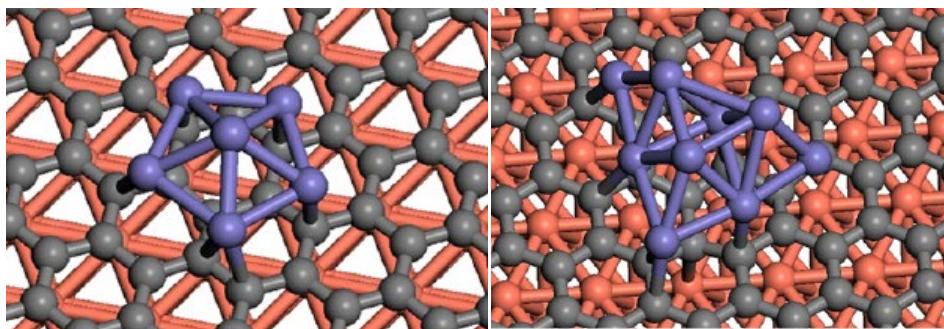


Рис. 6. Нанокластеры Fe (синий цвет) из 6 и 9 атомов на графене на Cu(111) (моделирование методом функционала плотности) [15]

### 1.2.3. Нанокластеры меди на графене

Высокая электрическая проводимость, теплопроводность и каталитическая активность меди приводит к ее широкому применению в наноэлектронике, а также в химии для процессов катализа.

Нанокластеры меди на графене на подложке из SiC могут служить в качестве контактов [6]. В работе [7] исследовался рост кластеров Cu и Pb на графене на поверхности SiC. В частности, отмечено, что процесс роста для этих металлов различается, несмотря на близкие значения диффузионных барьеров и энергии адсорбции для Cu и Pb, полученные из первопринципных расчетов. Кроме того, слой графена после интеркаляции металлов приобретал искаженную (смятую) форму, структура которой менялась в зависимости от металла.

Работа [17] посвящена эпитаксиальному росту тонких плёнок Cu(111) на коммерческом поликристаллическом графене с углом между доменами в  $30^\circ$  на поверхности SiO<sub>2</sub>. Отмечается, что пленка Cu(111) толщиной 5 нм не является непрерывной, а представляет собой кластеры диаметром порядка десятков нм. Это происходит из-за близости параметров кристаллических решеток Cu(111) и графена. Кроме того, в [17] показывается, что для эпитаксии

меди на графен без повреждения последнего подходит только метод осаждения из газовой фазы.

В работе [18] диффузия димера меди на свободном графене моделировалась методом первопринципной молекулярной динамики. Показано, что димер меди на свободном графене имеет большую подвижность. Методом функционала плотности найдены энергии адсорбции димера при различных его расположениях относительно графена при 0 К.

Рост нанокластеров меди на графене на поверхности Si изучался с помощью рассеяния рентгеновских лучей [19]. Найдена зависимость интенсивности рассеяния лучей от количества напыленной меди. Даны изображения кластеров с помощью атомно-силового микроскопа при различном количестве напыляемого вещества: на стадии отдельных кластеров, в стадии слияния, в начале перколяции через графен. Найдена зависимость диаметра нанокластеров от количества напыленной меди.

В работах [20-22] изучался рост нанокластеров меди на графене, легированном различными квантовыми точками. В [21] найдены оптимальные геометрические структуры, возникающие при взаимодействии 13-атомных кластеров Си и графена с квантовыми точками из молекул бензола  $C_6H_6$  и коронена  $C_{24}H_{12}$ . Вычислены различные параметры взаимодействия. В [22] изучается графен, легированный атомом бора. Методом функционала плотности найдены значения энергии связи, длины связи, переноса заряда.

Систематизация многочисленных физических параметров, связанных с адсорбцией и диффузией атомов металлов на структурах «металл-графен», и их численные значения приведены в обзоре [23], более конкретно для структур «медь-графен», «медь-графит» это сделано в обзоре [24].

### 1.3. Методы напыления металлов на поверхности

#### 1.3.1. Физическое осаждение из газовой фазы

Как уже говорилось в п. 1.2.1, рост металлических нанокластеров на муаровой структуре графена, лежащего на подложке, происходит благодаря

диффузии атомов металла, адсорбированных на графене. Одним из основных методов переноса атомов к поверхности для их дальнейшей диффузии, является физическое осаждение. В рамках этого метода выделяют термическое испарение, ионно-плазменное напыление, молекулярно-лучевую эпитаксию и др. [25]. Физическое осаждение характеризуется отсутствием химических реакций и происходит с атомной точностью (толщина напыляемых кластеров достигает единиц ангстремов).

При термическом испарении частицы испускаются из объема вещества под действием нагревания. Ионно-плазменное напыление предполагает вырывание частиц из источника (мишени) с помощью газовой плазмы, которая создается электрическим полем [26]. Для увеличения времени нахождения частиц в газовой фазе используется магнитное поле.

Молекулярно-лучевая эпитаксия характеризуется высокой степенью точности и управляемости процессом испарения в условиях сверхвысокого вакуума. В частности, контролируются скорость и направление потока осаждаемых частиц, количество, расположение испарителей и другие факторы [27].

Импульсное лазерное напыление – осаждение продуктов взаимодействия в вакууме импульсного лазерного излучения с материалом мишени. Метод характеризуется высокой скоростью потока и многообразием напыляемых частиц, включая частицы испаряемого вещества в твердом состоянии [28].

### 1.3.2. Химическое осаждение из газовой фазы

Метод химического осаждения отличается тем, что в процессе осаждения объект, подвергаемый покрытию, помещается в пары одного или нескольких веществ, которые, вступая во взаимные реакции, формируют на его поверхности слой требуемого вещества.

Химическое осаждение подразделяется на газофазную эпитаксию [29] и атомно-слоевое осаждение. В первом случае реакционные газы в камере осаждения находятся десятки минут и более. Атомно-слоевое осаждение отличается импульсным последовательным осаждением слоев, при этом каждый

импульс состоит из накачки и быстрой последующей откачки газовой смеси. Длительность каждого импульса составляет сотни микросекунд [30].

Недостатком метода химического осаждения в целом является наличие химических реакций, побочные продукты которых могут оказаться в напыляемом слое.

## 1.4. Теоретические методы изучения наноструктур

### 1.4.1. Метод функционала плотности

К теоретическим методам исследования наноструктур на сегодняшний момент можно отнести метод функционала плотности (Density Functional Theory - DFT) и метод молекулярной динамики. Первый метод относится к первопринципным расчетам и заключается в численном решении уравнений Кона-Шема и нахождении электронной плотности и энергии основного состояния, которые соответствуют заданному расположению ядер атомов [31]. На основе DFT может быть построена первопринципная молекулярная динамика. При исследовании графена на поверхности металлов методом DFT возникают две проблемы. Во-первых, метод функционала плотности имеет большую вычислительную сложность, из-за этого он применим для моделирования небольших атомных структур с числом атомов порядка сотен. В наших условиях для моделирования муаровой структуры графена на поверхности меди (111) понадобится вычислительная ячейка с неприемлемо большим количеством атомов. Во-вторых, из-за слабого взаимодействия «металл-углерод» выбор обменно-корреляционного функционала сильно влияет на результат.

### 1.4.2. Метод молекулярной динамики

Еще одним распространенным методом численного моделирования является метод классической молекулярной динамики [32]. В его рамках предполагается численное решение уравнений движения механики Ньютона для всех частиц системы. Метод молекулярной динамики позволяет моделиро-

вать системы, состоящие из сотен тысяч частиц, на интервалах времени, достигающих микросекунд.

Необходимые для уравнений классической механики значения сил определяются межатомными потенциалами взаимодействия. Виды и параметры этих потенциалов известны для многих веществ и материалов.

Если существующие потенциалы с рассчитанными параметрами не дают удовлетворительного описания взаимодействия исследуемых веществ, производится подбор значений параметров либо модификация самих потенциалов с учетом полученных экспериментальных данных [33].

#### 1.5. Проблемы моделирования процессов самоорганизации металлических нанокластеров на графене и пути их решения

При исследовании диффузии адатомов на поверхности кристалла кинетическим методом Монте-Карло часто принимают допущение, что адатомы перемещаются дискретно от одного узла кристаллической решетки к другому. Однако в реальных условиях в случае комнатной температуры перемещения адатомов на графене могут не ограничиваться переходами между соседними узлами кристаллической решетки, а иметь более сложный характер.

Эту проблему можно решить следующим образом. Будем считать, что перемещения носят случайный характер, при этом длины и направления этих перемещений, а также периоды времени, соответствующие им, имеют некоторые распределения. Необходимо определить вид и параметры этих распределений, в зависимости от условий напыления: температуры, расположения подложки и испарителя и т.д.

## Постановка задачи

Цель настоящей работы - выяснить влияние геометрических и термодинамических параметров процесса напыления меди на графен на адсорбцию атомов меди и их диффузию на графене.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1) исследовать среднюю длину и среднее время свободного пробега атомов на графене при низкой и комнатной температуре до термализации в зависимости от углов падения атомов на свободный графен;

2) определить среднюю длину и время свободного пробега, а также распределение по направлениям движения атомов меди при равновесной диффузии адатома на графене;

3) выяснить влияние температуры испарения меди на среднюю длину и среднее время свободного пробега;

4) провести аналогичные исследования в случае адсорбции меди на графене, лежащем на подложке из меди (111).

## Глава 2. Методика и объект исследования

### 2.1. Метод молекулярной динамики

Для моделирования движения частиц в данной работе используется метод классической молекулярной динамики (МД) [34]. Метод МД предполагает представление частиц в виде материальных точек, движение которых подчиняется законам классической ньютоновской механики. Взаимодействие частиц обуславливается наличием потенциальных сил, абсолютная величина и направление которых вычисляются с использованием потенциалов взаимодействия [35].

Процесс моделирования заключается в решении систем уравнений движения

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

для каждой из частиц. Здесь  $N$  – количество частиц,  $i$  – их номера,  $\vec{r}_i$  – радиус-векторы,  $m_i$  – массы,  $\vec{F}_i(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N) = -\partial V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)/\partial \vec{r}_i$  – силы взаимодействия частиц,  $V$  – потенциальная энергия взаимодействия.

Физическими величинами, которые вычисляются на каждом временном шаге моделирования при интегрировании системы (1), являются координаты и скорости (импульсы) частиц. Если в процессе моделирования наблюдаются другие изменяющиеся во времени величины, то используют их выражения через скорости и координаты. В частности, в нашей работе метод МД применялся для моделирования движения напыляемого атома меди на свободном графене, а также на графене, лежащем на медной подложке, при постоянной температуре графена и подложки. На основе получаемых в результате моделирования значений координат и скоростей атомов были вычислены значения средней длины и времени свободного пробега атома меди.

### 2.2. Моделирование при постоянной температуре

В данной работе исследуются особенности напыления меди на графен при постоянной температуре. Согласно теореме о равнораспределении энер-



гии по степеням свободы, на одну поступательную степень свободы приходится средняя энергия

$$\left\langle \frac{mv_j^2}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} k_B T, \quad (2)$$

где  $T$  – температура системы,  $k_B$  – константа Больцмана,  $j = 1, \dots, 3$ .

Поскольку скорость каждой частицы зависит от времени, то в каждый момент времени можно найти мгновенную температуру

$$T(t) = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2(t)}{k_B L}, \quad (3)$$

где  $N$  – число частиц,  $m_i$  – масса  $i$ -й частицы,  $v_i(t)$  – скорость  $i$ -й частицы в момент времени  $t$ ,  $L = 3N - 6$  – число степеней свободы системы.

Для сохранения среднего значения мгновенной температуры (3) во времени в нашей работе применялись цепочки термостатов Нозе-Гувера [36]. Каждое звено в цепочке термостатов Нозе-Гувера является дополнительной виртуальной частицей, включаемой в систему, но движущейся в одномерном пространстве. Первое звено цепочки взаимодействует с реальными частицами, второе – с первым звеном и т.д. В итоге система уравнений движения принимает следующий вид:

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

где  $N$  – число частиц в системе,  $i = \overline{1, N}$  – номера частиц,  $\vec{r}_i, \vec{p}_i$  – координаты и импульсы частиц,  $\vec{F}_i$  – потенциальные силы, действующие на частицы,  $L$  –

число степеней свободы,  $k = \overline{1, M}$  – номера дополнительных частиц,  $\xi_k, p_{\xi_k}$  – их обобщённые координаты и импульсы,  $Q_k$  – их массы,  $T$  – задаваемая температура.

Цепочки термостатов Нозе-Гувера сохраняют каноническое распределение Гиббса, мгновенная температура системы при этом флуктуирует около значения  $T$ .

Интегрирование расширенной системы уравнений (4) проводится численно с использованием схем, разработанных в [37].

### 2.3. Потенциалы межатомного взаимодействия

При моделировании методом МД необходимо знать силы, действующие на каждую частицу со стороны всех остальных частиц. Для вычисления этих сил используются потенциалы межатомного взаимодействия. Эти потенциалы могут быть найдены теоретически или определены экспериментально. Многие из них являются полуэмпирическими, поскольку при подборе (фиттинге) их параметров учитывались данные экспериментов.

В нашей работе применялись следующие потенциалы:

1) потенциал Терсоффа-Бреннера (для вычисления взаимодействия атомов углерода между собой) [38]:

$$V_{TB} = \sum_i \sum_{j>i} (V_R(r_{ij}) - \overline{B}_{ij} V_A(r_{ij})), \quad (5)$$

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

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

где  $V_R$  – энергия отталкивания,  $V_A$  – энергия притяжения,  $r_{ij}$  – расстояние между  $i$ -м и  $j$ -м атомами,  $f_c(r_{ij})$  – функция обрезания, которая в нашем случае имеет следующий вид:

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

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

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

угловая функция  $G(\theta_{ijk}) = a_0 \left( 1 + \frac{c_0^2}{d_0^2} - \frac{c_0^2}{d_0^2(1 + \cos \theta_{ijk})^2} \right)$ . Здесь  $k$  – номера соседних с  $i$ -м атомов, исключая  $j$ ,  $\theta$  – угол между направлениями связей  $i - j$  и  $i - k$ . Значения параметров потенциала приведены в таблице 1

Таблица 1. Параметры потенциала Терсоффа-Бреннера [38])

$R^{(e)}$ , эВ	$S$	$\beta$ , Å <sup>-1</sup>	$R^{(e)}$ , Å	$R_{TB}^{(1)}$ , Å	$R_{TB}^{(2)}$ , Å	$\delta$	$a_0$	$c_0$	$d_0$
6,325	1,29	1,5	1,315	1,7	2	0,80469	0,011304	19,0	2,5

2) модифицированный потенциал Морзе (для учёта взаимодействия атома меди с атомами углерода) [39].

$$V_{MM} = \sum_i \sum_j D \left( e^{-2\alpha(r_{ij}-r_0)} - 2e^{-\alpha(r_{ij}-r_0)} |\cos(\varphi_{ij})|^\delta \right) f_c(r_{ij}) \quad (6)$$

Параметры потенциала  $D$ ,  $r_0$ ,  $\alpha$ ,  $\delta$  приведены в таблице 2

Таблица 2. Параметры модифицированного потенциала Морзе [39]

$D$ , эВ	$r_0$	$\alpha$	$\delta$
0.11989	2.05425	1.05000	6.75078

3) потенциал Росато-Жиллопа-Легранда (для описания взаимодействия атомов меди между собой) [40]

$$V_{RGL} = \sum_i \left( E_i^{(R)} + E_i^{(B)} \right), \quad (7)$$

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

$$E_i^{(B)} = -\xi \sqrt{\sum_j e^{-2q \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right)} f_c(r_{ij})},$$

где  $V_{RGL}$  – полная потенциальная энергия взаимодействия атомов меди,  $E_i^{(R)}$  – энергия отталкивания,  $E_i^{(B)}$  – энергия притяжения,  $A, \xi, p, q, r_0$  – параметры потенциала (даны в табл. 3). Функция обрезания  $f_c(r_{ij})$  для потенциала Росато-Жиллопа-Легранда в нашем случае была использована та же, что и для потенциала Терсоффа-Бреннера, но с увеличенными радиусами (табл. 3).

Таблица 3. Параметры потенциала Росато-Жиллопа-Легранда [41]

$A, \text{эВ}$	$\xi, \text{эВ}$	$p$	$q$	$r_{(0)}, \text{Å}$	$R_{RGL}^{(1)}, \text{Å}$	$R_{RGL}^{(2)}, \text{Å}$
0,0854	1,2243	10,939	2,2799	2,5563	6,5	7,5

#### 2.4. Кристаллическая решетка свободного графена

Графен имеет плоскую гексагональную двумерную кристаллическую решетку [27]. Такая форма обусловлена тем, что атомы углерода находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации и используют для построения решетки только 3 из 4 связей. Расстояние  $a$  между ближайшими атомами в решетке (длина стороны шестиугольника) составляет  $1,42 \text{ Å}$ , постоянная решётки равна  $\sqrt{3}a = 2,46 \text{ Å}$  [42]. Базис решетки состоит из 2 атомов углерода, обозначим их  $A, B$ . В нашей работе декартова двумерная система координат в плоскости графена введена так, что отрезок  $BA$  направлен параллельно оси  $Oy$ . Векторы трансляции  $a_1 = \frac{a}{2}(\sqrt{3}, 3), a_2 = \frac{a}{2}(-\sqrt{3}, 3)$ .

На гексагональной структуре можно выделить два характерных направления, обладающих симметрией и различающихся периодическим расположением атомов вдоль них. Эти направления условно названы «зигзаг» и «кресло» [27]. Направлению «зигзаг» соответствуют значения угла  $\varphi = 0^\circ, 60^\circ, \dots$ , отложенного от оси  $Ox$  (рис. 7), а направлению «кресло» - значения  $\varphi = 30^\circ, 90^\circ, \dots$  (вследствие осевой симметрии 6-го порядка у графена период по углу  $\varphi$  равен  $60^\circ$ ). Минимальный угол между этими направлениями составляет  $30^\circ$ .

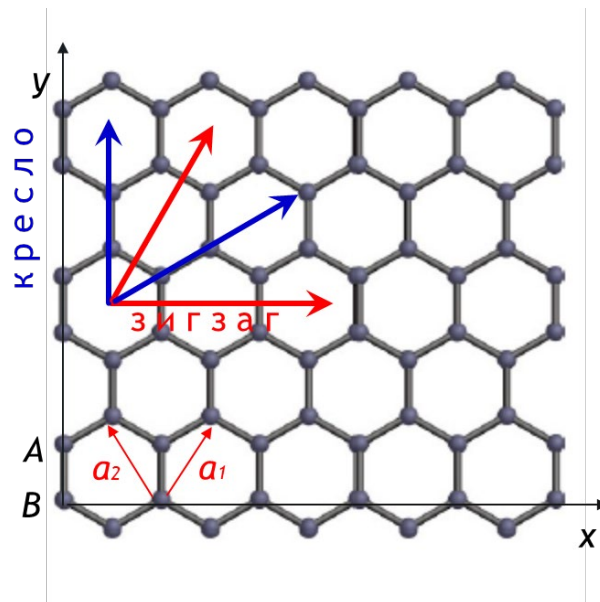


Рис. 7. Кристаллическая решетка графена и её характерные направления

### 2.5. Муаровая структура графена, лежащего на поверхности меди (111)

При приближении графена к поверхности меди (111) его кристаллическая решетка перестает быть плоской. Благодаря межатомному взаимодействию меди и углерода, некоторые узлы кристаллической решетки графена располагаются ближе к подложке, некоторые – дальше. Поскольку поверхность меди (111) также имеет периодическую структуру, то расстояние между графеном и подложкой изменяется периодически в любом направлении вдоль плоскости, параллельной подложке. Образуется так называемая муаровая структура (рис. 8), период которой равен в нашем случае минимальному расстоянию между проекциями на подложку точек графена с максимумом (или минимумом) расстояний от него до подложки. Период муаровой структуры зависит как от периодов кристаллических решеток графена и прилегающего к нему слоя меди, так и от угла  $\gamma$  поворота графена относительно подложки. Угол поворота графена относительно поверхности меди (111)  $\gamma = 0$ , когда направление  $[110]$  в кристалле меди совпадает с направлением «зигзаг» решетки графена (рис. 9а).

Периоды кристаллических решеток графена и меди (111) составляют соответственно  $2,46 \text{ \AA}$  и  $2,56 \text{ \AA}$  [42].

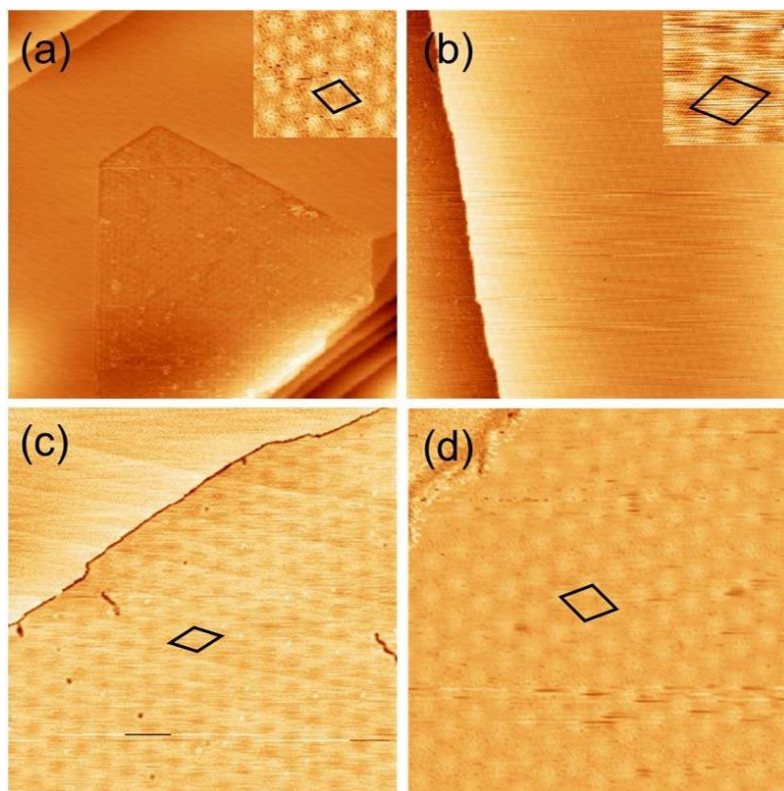


Рис. 8. STM-изображения муаровой структуры графена на поверхности меди (111) при углах поворота: а)  $\gamma=7^\circ$ , б)  $\gamma=3^\circ$ , в)  $\gamma=1,2^\circ$ , д)  $\gamma=0^\circ$  [14]

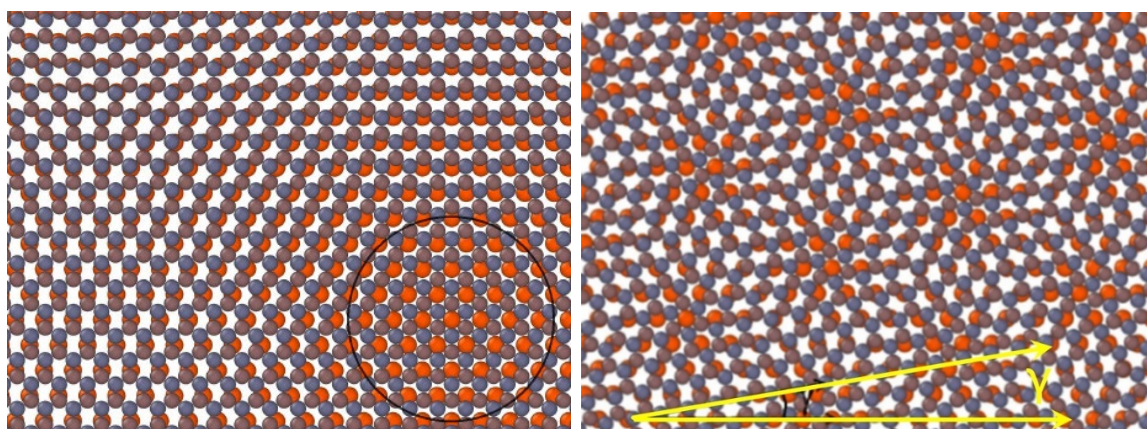


Рис. 9. Схема муаровой структуры графена на поверхности меди (111).  
а)  $\gamma=0^\circ$ , б)  $\gamma=10,4^\circ$

Перепад высот муаровой структуры (в нашем случае это разность между максимальным и минимальным расстояниями от графена до подложки) также зависит от угла  $\gamma$ . По экспериментальным данным [9] установлено, например, что для  $\gamma=0^\circ$  эта разность составляет  $0,35\pm 0,1 \text{ \AA}$ , для  $\gamma=10,4^\circ$  -  $0,15\pm 0,05 \text{ \AA}$ .

Муаровая структура имеет области, в которых расстояние «графен-подложка» максимально («холм»), либо минимально («яма», «впадина») (рис. 10). Установлено, что «ямы» соответствуют положениям атомов графена непосредственно над атомами меди, «холмы» соответствуют расположению атомов меди графена под центрами шестиугольников, в вершинах которых находятся атомы меди [39].

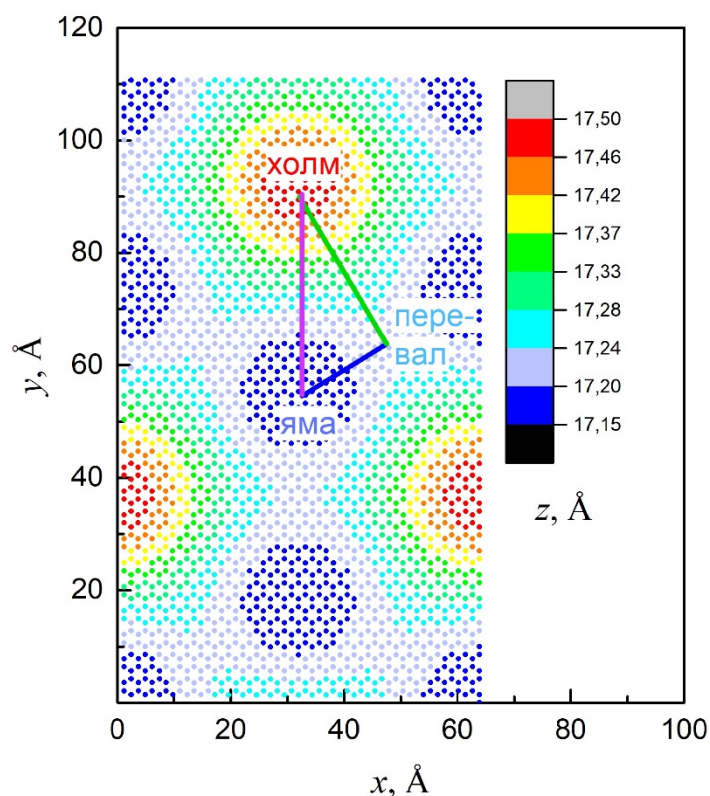


Рис. Схематическое изображение характерных областей муаровой структуры (z - расстояние от графена до поверхности меди)

## Глава 3. Результаты моделирования движения атома меди при напылении на графен

### 3.1. Начальные условия

Исходя из условий моделируемого процесса напыления были приняты следующие положения. Система координат – декартова трёхмерная. Плоскость  $Oxy$  системы считается параллельной плоскости графена.

Вычислительная ячейка для моделирования движения атома меди по свободному графену имеет размеры  $34,4 \times 34,1 \times 20 \text{ \AA}$  и содержит прямоугольный слой графена (448 атомов), располагающийся в середине ячейки по координате  $z$ . При наличии подложки размеры ячейки составляют  $63,9 \times 110,7 \times 100 \text{ \AA}$ . Подложка содержит 8 слоев атомов меди, 2 из которых статические. Общее число атомов меди – 10000. Слой графена состоит из 2704 атомов и располагается в интервале  $17,15 \text{ \AA} < z < 17,5 \text{ \AA}$ . Угол поворота графена относительно меди  $\gamma = 0$ .

Начальное положение атома меди в экспериментах на свободном графене устанавливается на границе ячейки с координатой  $z=0$  и имеет случайное значение по координатам  $x$  и  $y$ . При моделировании процесса напыления было принято, что атомы меди после испарения движутся прямолинейно с постоянной скоростью. Начальная скорость атомов меди определяется температурой испарения меди  $T_M$  (вычисления велись для температур 1400 и 2000 К) и рассчитывается как средняя скорость  $v_{cp}$  в соответствии с распределением Максвелла:

$|v_{cp}| = \sqrt{\frac{8kT_M}{\pi m}}$ ,  $m$  – масса атома,  $k$  – постоянная Больцмана.

Проекции начальной скорости на все декартовы координаты определяются исходя из углов падения атома меди на графен. Указанные углы задаются как полярный  $\theta$  и азимутальный  $\phi$  в сферической системе координат.

### 3.2. Исследование движения атома меди на графене

#### 3.2.1. Динамика атома меди на начальном этапе и его термализация

После попадания на графен атом меди начинает двигаться преимущественно вдоль слоя графена, взаимодействуя с атомами углерода. В результа-



те взаимодействия часть энергии адатома передается графену. В изменяющемся характере движения адатома можно выделить две закономерности. С одной стороны, через некоторое время движение адатома становится равновероятным по направлениям  $x$  и  $y$ . С другой стороны, в некоторый момент времени средняя скорость адатома снижается до средней скорости по распределению Максвелла при температуре, равной температуре графена. Будем считать, что при одновременном выполнении этих двух условий происходит термализация атома меди на графене.

### 3.2.2. Выбор критерия термализации

Согласно п. 3.2.1 для установления факта термализации атома меди на графене необходимо иметь информацию о его средней скорости и направлении движения. Получение этой информации сопряжено с дополнительными затратами времени и вычислительных ресурсов. В связи с этим была поставлена задача нахождения более простого критерия термализации, требующего меньше вычислительных операций.

В рамках нашего исследования был выработан и принят следующий критерий: считается, что атом достигает состояния термализации, если через некоторое время после попадания на графен все проекции его скорости хотя бы раз изменили знак на противоположный.

Проверка применимости выбранного критерия проводилась следующим образом. Были проведено несколько серий расчётов, в которых варьировались начальные координаты адатома, углы  $\theta$  и  $\varphi$ , а также температуры меди и графена. По результатам каждой из серий вычислялись разности между средней кинетической энергией адатома  $\bar{E}_m$  и средней кинетической энергией графена  $\bar{E}_{гр}$ . В точках траектории, находящихся после момента выполнения критерия термализации значение разности  $\bar{E}_m - \bar{E}_{гр}$  падало более, чем в  $e$  раз по сравнению с её начальным значением, что можно считать достаточным для применимости критерия.

### 3.3. Исследование движения атома меди на свободном графене

#### 3.3.1 Движение атома меди на свободном графене до термализации при низкой температуре

При проведении моделирования движения атома меди при низкой температуре графена  $T_{гр}=7$  К варьировались температура испарения меди  $T_M$  и углы  $\theta$ ,  $\varphi$  падения атома меди на графен.

Момент попадания атома меди на графен определялся как первый момент смены знака проекции  $v_z$  на противоположный. После этого фиксировался момент термализации по критерию, описанному в п. 3.2.2. Разность между этими моментами времени можно интерпретировать как время свободного пробега атома, а расстояние между соответствующими точками траектории - как длину свободного пробега. По результатам расчетов со случайными начальными координатами длина и время свободного пробега усреднялись для получения средней длины  $L$  и среднего времени  $\tau$  свободного пробега.

Углы падения варьировались следующим образом:  $\theta = 0^\circ, 10^\circ, \dots, 80^\circ$ ,  $\varphi = 0, 10, \dots, 50^\circ$ . Вследствие наличия у гексагональной решетки графена оси симметрии шестого порядка значения  $L$  и  $\tau$  для углов  $\varphi + k \cdot 60^\circ$ ,  $k=1,2,\dots,5$ , будут давать тот же результат, что и для углов  $\varphi$ .

Температура испарения меди  $T_M$  принималась равной 1400 К либо 2000 К.

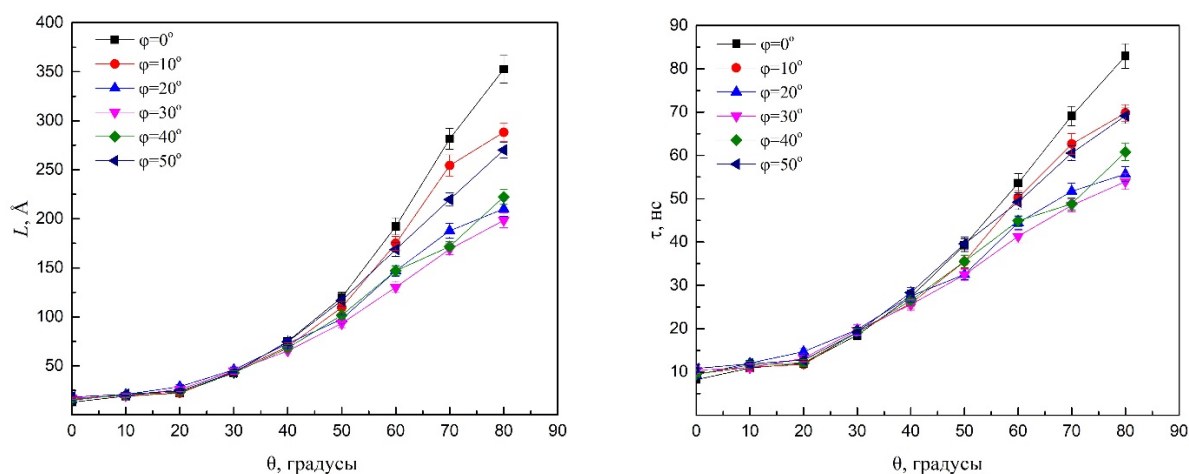


Рис. 11. Зависимость средней длины и времени свободного пробега от угла  $\theta$  ( $T_{гр}=7$  К,  $T_M=1400$  К)

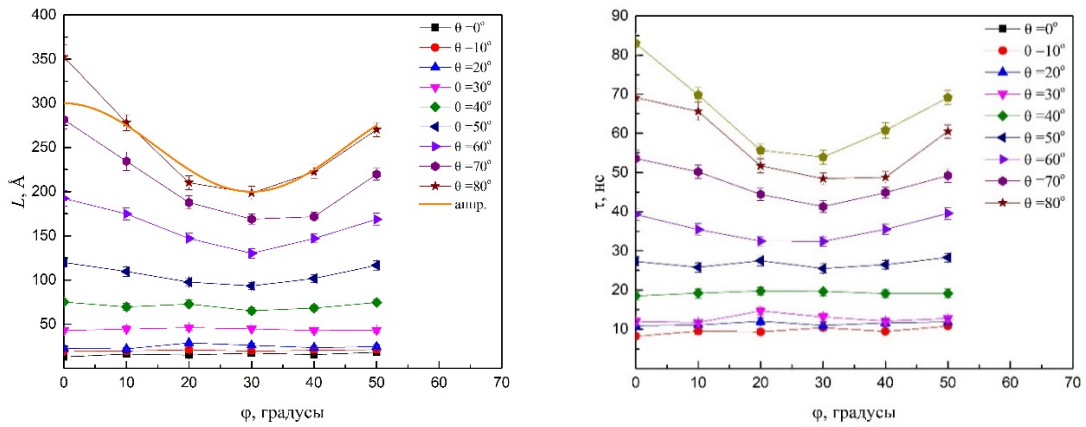


Рис. 12. Зависимость  $L$  и  $\tau$  свободного пробега от угла  $\varphi$  ( $T_{гр}=7$  К,  $T_M=1400$  К)

Как видно из рис. 11, средняя длина свободного пробега возрастает с увеличением угла  $\theta$ . Это объясняется возрастанием с углом  $\theta$  значения проекции скорости адатома на плоскость XY. Зависимость среднего времени свободного пробега  $\tau$  ( $\theta$ ) имеет аналогичный характер.

Зависимость  $L(\varphi)$  угла имеет минимум при  $\varphi=30^\circ$  и максимум при  $\varphi=0^\circ$  (рис. 12). При этом  $\varphi=0^\circ$  соответствует направлению «зигзаг» на гексагональной решетке графена, а  $\varphi=30^\circ$  - направлению «кресло». Зависимость  $L(\varphi)$  при  $\theta = 80^\circ$  имеет осциллирующий характер. Её можно аппроксимировать гармонической функцией  $50 \cdot \cos 6\varphi + 250$  (оранжевая линия на графике  $L(\varphi)$ ), при этом среднеквадратичное отклонение функции имеет значение в 1,5 раза меньшее, чем минимальное отклонение по данным выборки. Зависимости  $L$  и  $\tau$  от  $\theta$  и  $\varphi$  при температуре испарения меди 2000 К даны на рис. 13, 14.

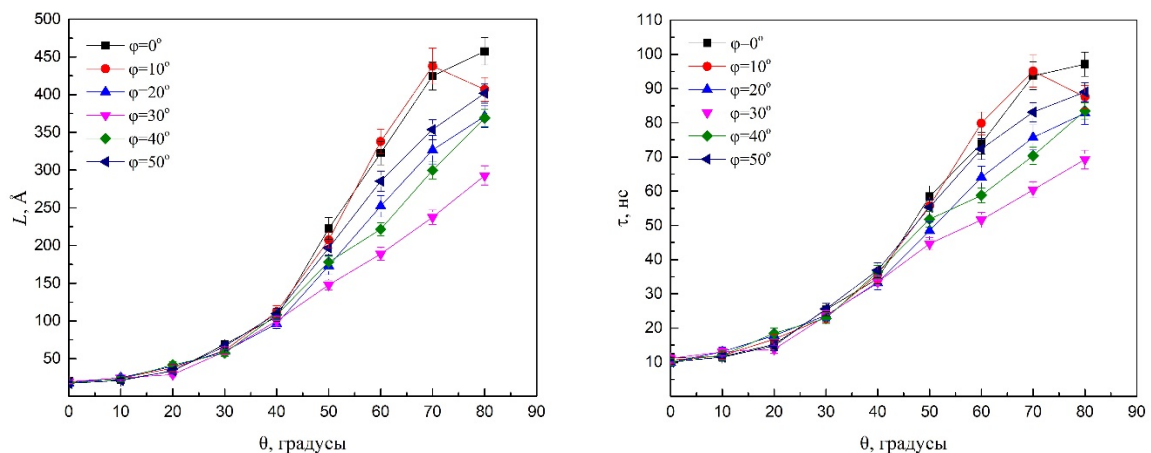


Рис. 13. Зависимость средней длины и времени свободного пробега от угла  $\theta$

( $T_{гр}=7$  К,  $T_M=2000$  К)

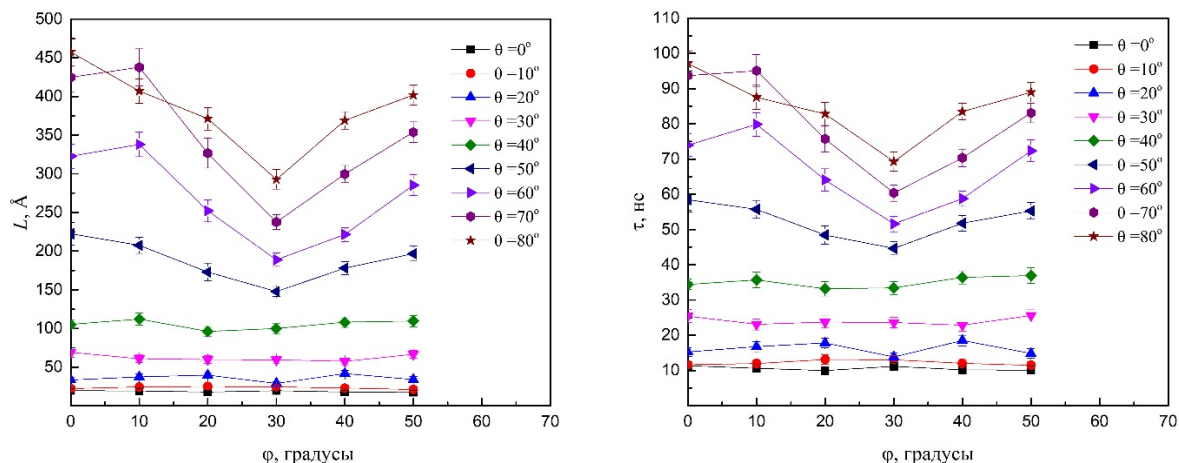


Рис. 14. Зависимость средней длины и времени свободного пробега от угла  $\varphi$  ( $T_{gp}=7$  К,  $T_M=2000$  К)

При сравнении этих графиков с аналогичными графиками при  $T_M=1400$  К можно сделать вывод, что значения средней длины и времени свободного пробега возрастают с увеличением температуры испарения меди.

### 3.3.2. Исследование движения атома меди на свободном графене до термализации при комнатной температуре

При комнатной температуре ( $T_{gp} = 300$  К) зависимость средней длины и времени свободного пробега от угла  $\theta$  остается аналогичной случаю низкой температуры (рис. 15). Однако зависимость величин  $L$  и  $\tau$  от  $\varphi$  практически исчезает (рис. 16).

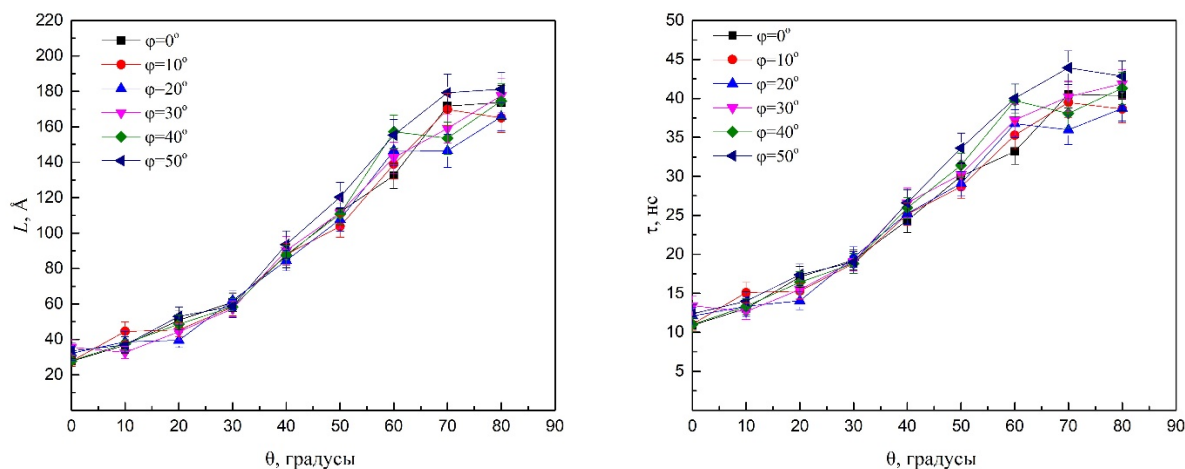


Рис. 15. Зависимость средней длины и времени свободного пробега от угла  $\theta$  ( $T=300$ К)

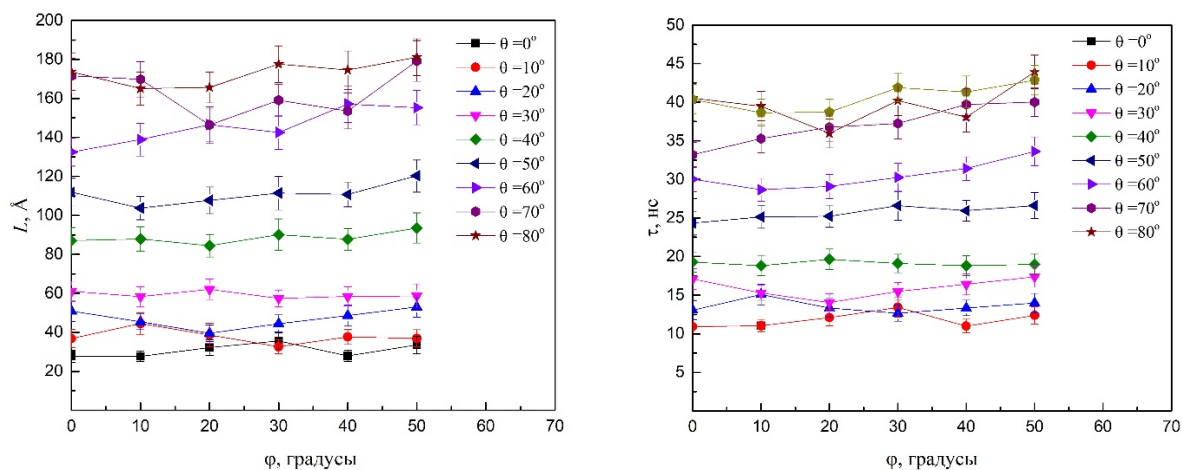


Рис. 16. Зависимость средней длины и времени свободного пробега от угла  $\varphi$  ( $T=300\text{K}$ )

Такое поведение  $L(\varphi)$  обусловлено тем, что при температуре графена 300 К отношение  $\frac{\Delta E}{kT} = 0,52$ , где  $\Delta E = 13,44$  мэВ – максимальная разность энергий связи адатома с графеном, возникающая из-за различных положений адатома относительно узлов кристаллической решетки графена [39]. Поэтому траектория адатома при комнатной температуре практически не зависит от расположения кристаллической решетки.

### 3.3.3. Исследование равновесной диффузии атома меди на свободном графене

После термализации при низкой температуре адатом находится на кристаллической решетке графена в потенциальной яме вокруг положения «над атомом углерода». С некоторой частотой он преодолевает диффузионный барьер 1,81 мэВ и попадает в соседнее аналогичное положение. Таким образом, диффузия адатома меди на графене при низкой температуре носит «прыжковый» характер [39].

При комнатной температуре движение адатома после термализации имеет более сложный характер. Поэтому исследование параметров движения атома меди в процессе его равновесной диффузии представляет дополнительный интерес. Для этого было проведено моделирование движения на больших интервалах времени  $\sim 100$  нс. В предположении независимости диффузии от

начальных условий усреднение проводилось по результатам расчетов с различными значениями углов падения и температуры испарения меди.

Методика вычисления характеристик свободного пробега отличалась от описанной в п. 3.3.1 тем, что траектория атома, полученная за все время моделирования, делилась на участки между рассеяниями на атомах углерода. Эти участки принимались прямолинейными, а моменты рассеяния, в свою очередь, определялись согласно введенному ранее критерию термализации. Для указанных участков траектории, кроме средней длины и времени свободного пробега, учитывалось также направление движения атома меди. Направление определялось как угол, составляемый вектором перемещения атома между двумя последовательными рассеяниями и осью  $Ox$ . В силу симметрии графена всем участкам траектории можно поставить в соответствие угол из сектора  $0^\circ < \varphi < 60^\circ$ .

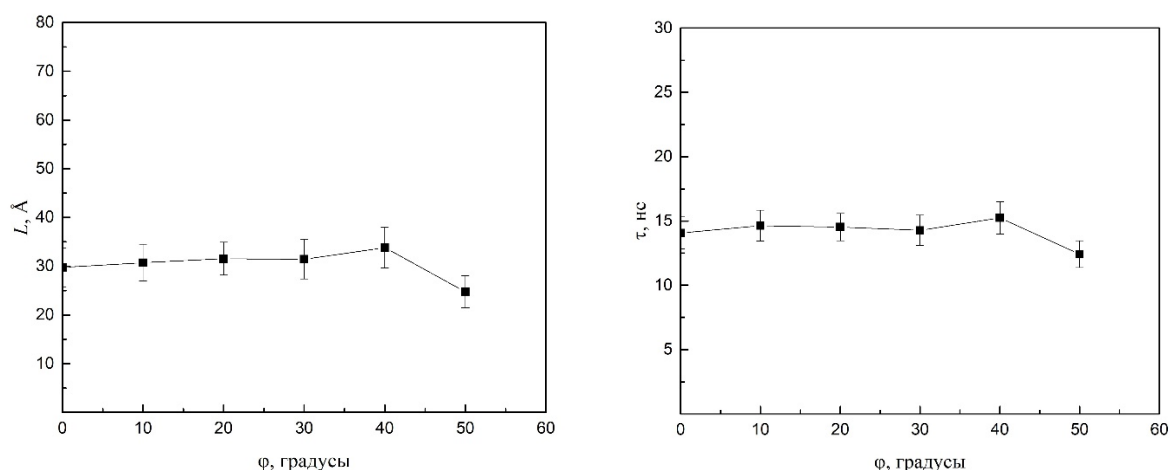


Рис. 17. Зависимость средних длины и времени свободного пробега от угла  $\varphi$

На рис. 17 приведено угловое распределение в интервале  $0^\circ < \varphi < 60^\circ$  средней длины и времени свободного пробега (между последовательными рассеяниями) при движении атома меди на свободном графене при комнатной температуре. Распределения этих величин в пределах погрешности моделирования равномерные, что позволяет говорить о независимости средних длины и времени свободного пробега от направления движения по графену.

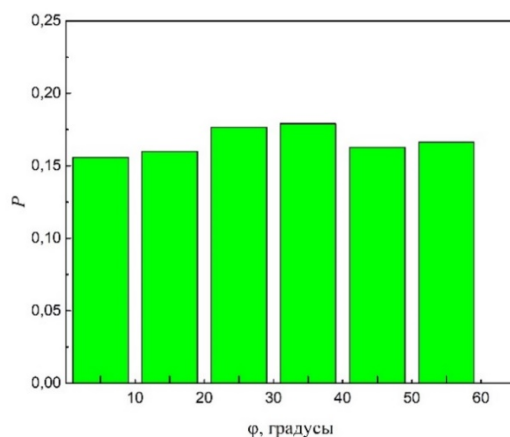


Рис. 18. Вероятность движения атома меди по направлениям угла  $\varphi$  на свободном графене

Распределение вероятности  $P$  движения атома в направлении угла  $\varphi$  (рис. 18) также является равномерным.

### 3.3.4. Вероятностное распределение средней длины свободного пробега

Для построения статистического распределения в качестве выборок использовались совокупности значений средней длины свободного пробега для отдельных участков траектории движения атома меди, соответствующие угловым интервалам шириной в  $10^\circ$  в диапазоне  $0^\circ < \varphi < 60^\circ$ . График распределения, усредненного по всем угловым интервалам, приведен на рис. 19.

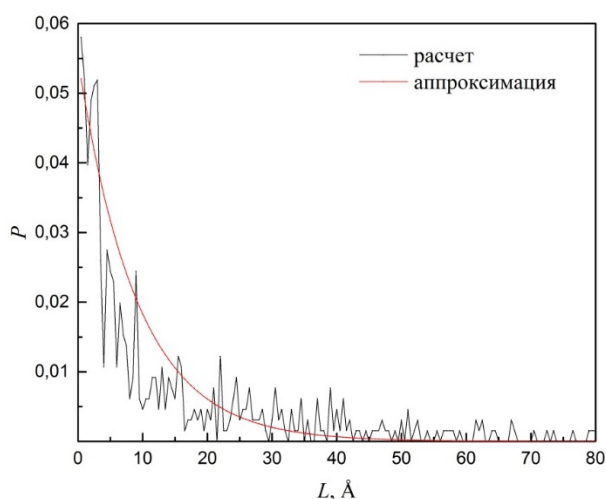


Рис. 19. Распределение средней длины свободного пробега, усредненное по углу  $\varphi$ , полученное в результате моделирования методом молекулярной динамики и его аппроксимация  $0,055e^{-0,055L}$ .

Исходя из вида распределения, полученного методом молекулярной динамики, можно сделать вывод, что средняя длина свободного пробега атома меди хорошо описывается экспоненциальным распределением  $P(L) = \lambda e^{-\lambda L}$ ,  $\lambda = 0,055$ .

### 3.3.5. Вероятность адсорбции атомов меди на графене

Если в процессе моделирования расстояние от атома меди до графена становилось больше начального, то можно сказать, что произошел отскок атома меди от графена. В этом случае средняя длина и время свободного пробега не рассчитывались. Статистика отскоков показала, что при низкой температуре количество отскоков близко к нулю. При комнатной же температуре процентная доля отскоков возрастает при увеличении угла  $\theta$  и не зависит от угла  $\phi$ . Графики приведены на рис. 20.

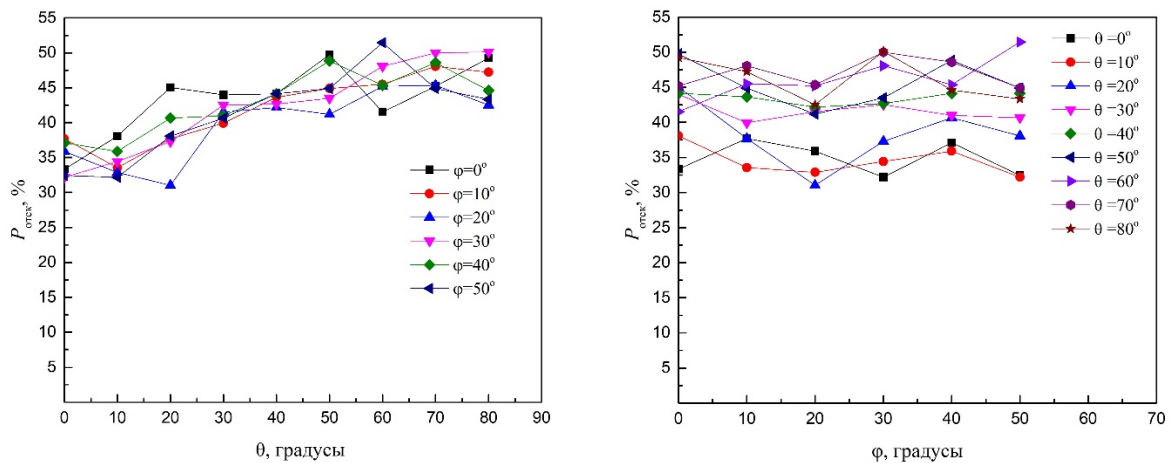


Рис. 20. Процентная доля отскоков в зависимости от углов  $\theta$  и  $\phi$

Отскоки происходят тогда, когда атом меди получает значительное ускорение по оси  $z$  в направлении от слоя графена. В нашем случае результирующая сила  $F$ , действующая на атом меди со стороны графена и создающая такое ускорение, определяется потенциалом межатомного взаимодействия (модифицированный потенциал Морзе). Знак проекции  $F_z$  этой силы определяет характер воздействия графена на атом меди (притяжение или отталкивание). Области притяжения и отталкивания меди графеном показаны на рис. 21.



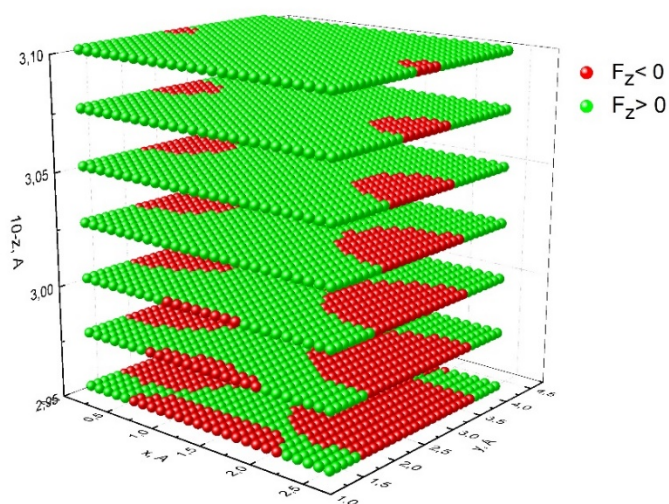


Рис. 21. Области притяжения ( $F_z > 0$ ) и отталкивания ( $F_z < 0$ ) адатома меди

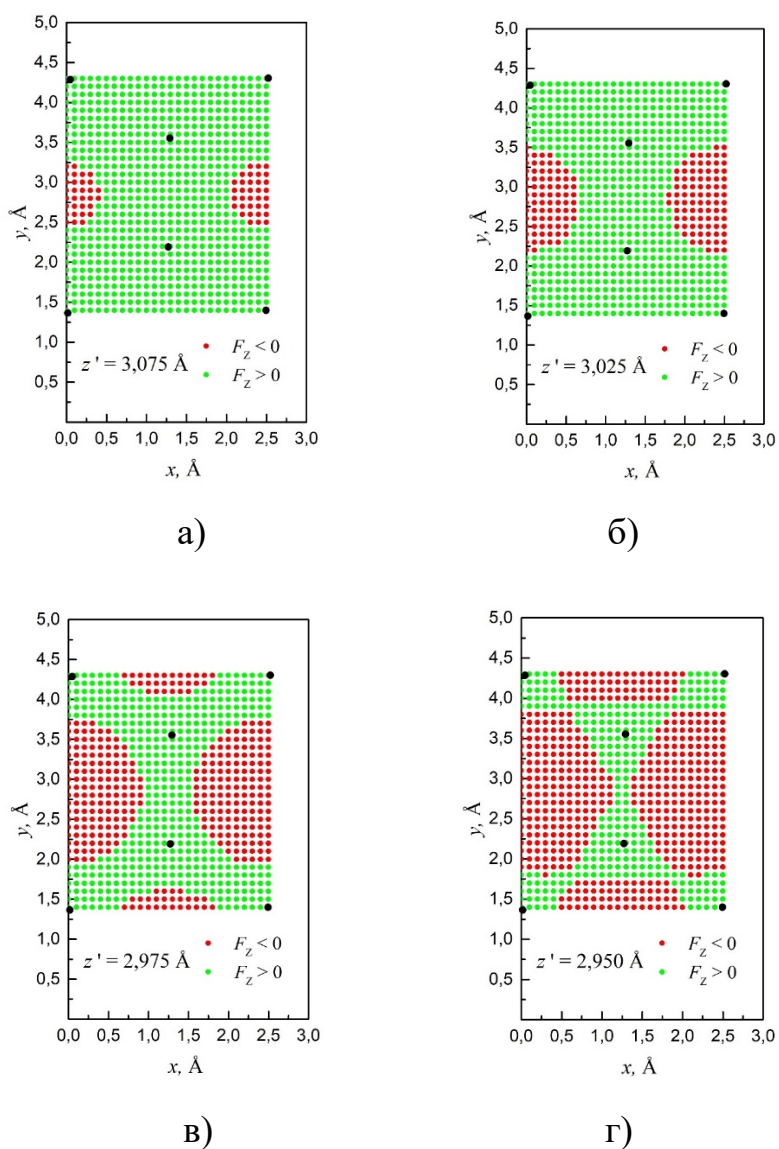


Рис. 22. Сечения областей притяжения ( $F_z > 0$ ) и отталкивания ( $F_z < 0$ ) адатома меди графеном, соответствующих различным расстояниям между графеном и адатомом меди: а)  $z' = 3,075 \text{ \AA}$ , б)  $z' = 3,025 \text{ \AA}$ , в)  $z' = 2,975 \text{ \AA}$ , а)  $z' = 2,950 \text{ \AA}$

Таким образом, обнаруженную зависимость вероятности отскоков от угла  $\theta$  можно объяснить следующим образом. При малых углах  $\theta$  падающий атом меди может попасть в зону притяжения, локализованную на плоскости и вытянутую вдоль оси  $z$ . В этом случае атом испытывает значительное притяжение со стороны графена, и вероятность его отскока существенно снижается. В случае падения под наклоном к слою графена (т.е. при больших значениях угла  $\theta$ ) атом в процессе движения будет пересекать как области притяжения, так и области отталкивания, что увеличивает вероятность отскока.

### 3.4. Исследование движения атома меди на графене, лежащем на поверхности меди (111)

#### 3.4.1. Влияние наличия подложки на движение атома меди до термализации

Графен, лежащий на подложке, вследствие межатомного взаимодействия с приповерхностными слоями меди приобретает муаровую структуру (п. 2.5). Это оказывает существенное влияние на диффузию адатома меди на графене.

Для выяснения влияния наличия подложки на среднюю длину свободного пробега адатома меди до термализации были проведены расчеты, аналогичные тем, что проводились в случае свободного графена (п. 3.3.2). Анализ результатов показал, что при  $T_{гр} = 7$  К и  $T_M = 1400$  К средняя длина свободного пробега  $L$  на графене на поверхности меди (111) уменьшилась по сравнению со случаем свободного графена. Так, при  $\theta=0^\circ$   $L=29,11$  Å (уменьшилась в 12 раз), при  $\theta=30^\circ$  -  $L=27,73$  Å (уменьшение в 7,2 раза) (рис. 23 а). Отношения средних длин свободного пробега до термализации к длинам «прыжков» после термализации  $\frac{L_0}{L_{терм}} = 11,8$  (при  $\theta=0^\circ$ );  $\frac{L_0}{L_{терм}} = 11,3$  (при  $\theta=30^\circ$ ). При  $T_{гр} = 300$  К и  $T_M = 1400$  К величина  $L = 35,94$  Å при  $\theta=0^\circ$  (уменьшение в 4,8 раза) и, соответственно,  $L=39,80$  Å при  $\theta=30^\circ$  (уменьшение в 4,5 раза) (рис. 23 б).

Уменьшение  $L$  объясняется влиянием муаровой структуры, возникающей у графена, лежащего на поверхности меди (111).

Так же, как и в случае свободного графена, средняя длина свободного пробега до термализации при комнатной температуре оказалась не зависящей от азимутального угла  $\varphi$  (рис. 23 б). Кроме того, при низкой температуре при наличии подложки пропала зависимость  $L(\varphi)$  до термализации, наблюдавшаяся в случае диффузии на свободном графене (п. 3.3.1).

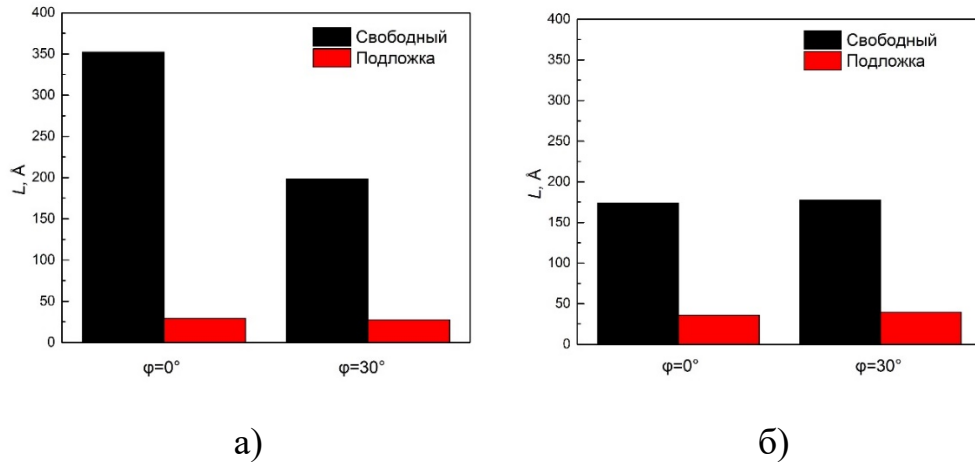


Рис. 23. Средняя длина свободного пробега при наличии и отсутствии подложки а) при  $T_{gp} = 7$  К, б) при  $T_{gp} = 300$  К ( $T_m = 1400$  К)

Вероятность отскока атома меди от графена уменьшилась: от 45-50% в случае свободного графена до 7-8% в случае графена на поверхности меди (111) (рис. 24). Уменьшение вероятности отскока связано с тем, что наличие подложки вызывает дополнительные межмолекулярные силы притяжения атома меди к поверхности адсорбции.

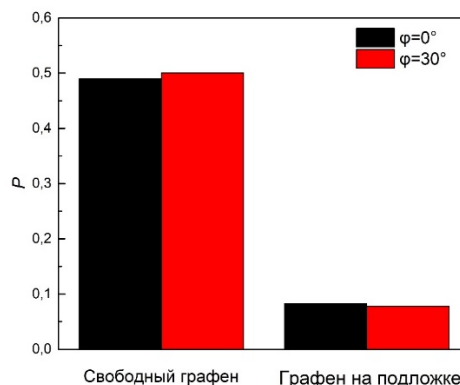


Рис. 24. Вероятность отскоков атома меди от графена при  $\varphi = 0^\circ$  и  $\varphi = 30^\circ$

### 3.4.2. Характеристики свободного пробега атома меди на графене, лежащем на медной подложке после термализации

Моделирование движения атома меди и методика вычисления средней длины и времени свободного пробега при наличии подложки не отличались от случая свободного графена (п. 3.3.3). Средняя длина свободного пробега после термализации в случае наличия медной подложки имеет максимум в диапазоне  $20^\circ < \varphi < 30^\circ$  и минимум вблизи  $\varphi=0^\circ$  (рис. 25 а).

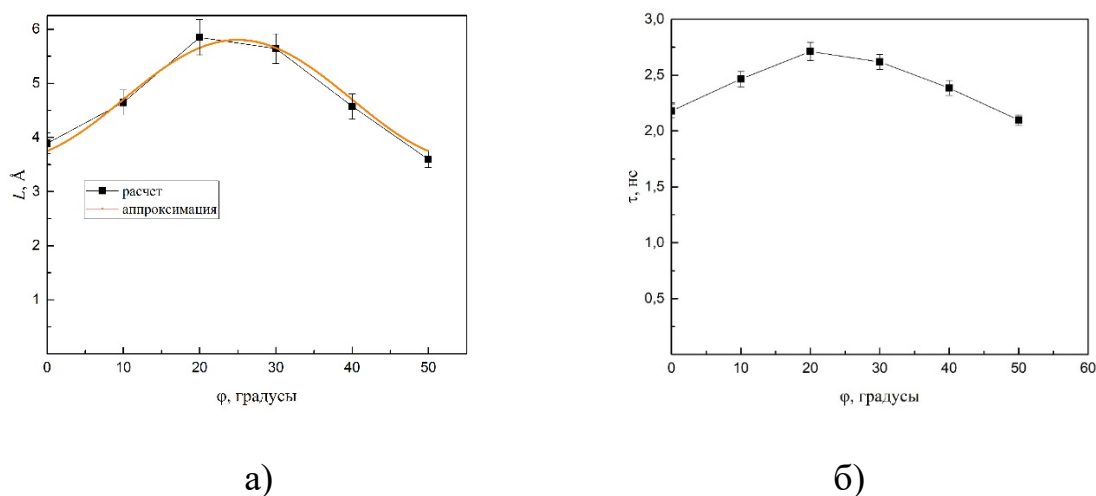


Рис. 25. Угловое распределение а) средней длины и б) времени свободного пробега атома меди после термализации при наличии подложки.

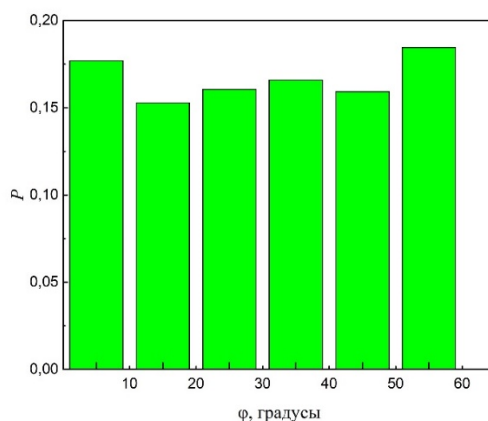


Рис. 26. Распределение вероятности движения атома меди по направлениям угла  $\varphi$  на графене, лежащем на поверхности меди (111)

Этот результат можно объяснить следующим образом. На рис. 27 показан участок траектории движения атома. Видно, что траектория в основном проходит в области минимумов муаровой структуры. При рассмотрении муаро-

вой структуры графена на поверхности меди (111) (рис. 10, 27) видно, что угол  $\varphi=30^\circ$  соответствует направлению, при котором расстояние между «холмами» максимально, а  $\varphi=0^\circ$  (или  $60^\circ$ ) - минимально. Из-за влияния межмолекулярной силы притяжения к подложке энергетически выгодным для атома является движение в обход «холмов» муара. По этой причине первоначально двигающийся в направлении «холма» атом может изменить направление своего движения. Таким образом, средняя длина свободного пробега в направлениях, близких к  $\varphi=0^\circ$ , уменьшается. В случае  $\varphi=30^\circ$ , наоборот, атом реже встречает на своем пути «холмы» (рис. 27) и дольше движется без изменения направления траектории. Следовательно, средняя длина свободного пробега в таких направлениях увеличивается.

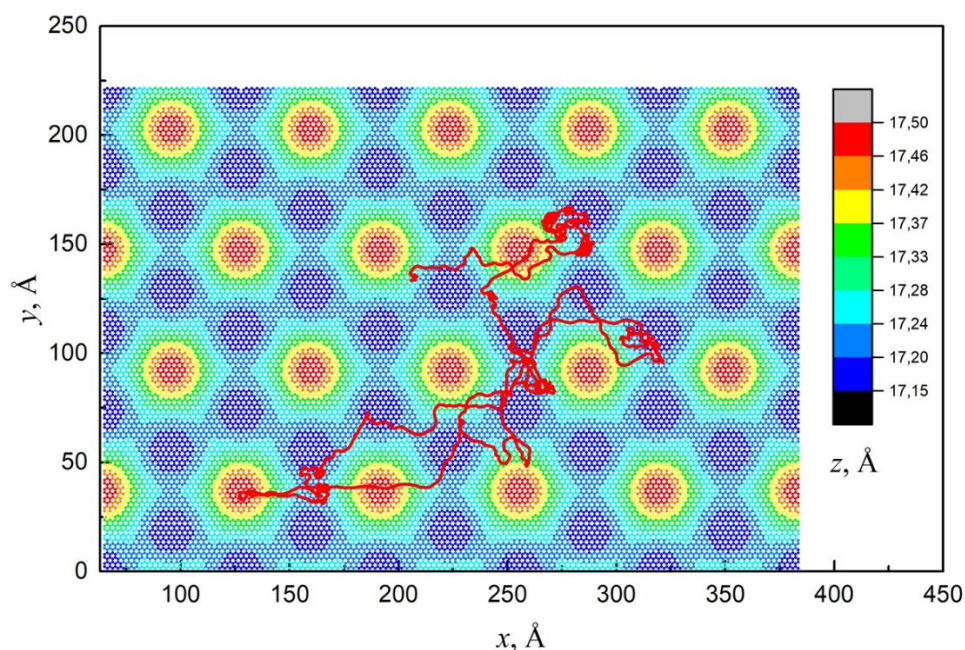


Рис. 27. Траектории движения адатома меди на графене на поверхности меди (111) после термализации,  $t_0=1381,016$  нс,  $x_0=228,757$  Å,  $y_0=69,417$  Å

Полученная методом молекулярной динамики кривая углового распределения средней длины свободного пробега может быть аппроксимирована, например, функцией  $L = -1,1 \cdot \cos 6(\varphi + \pi/36) + 4,7$  (изображена оранжевым цветом на рис. 25 а).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

С помощью численного моделирования методом молекулярной динамики показано, что при напылении на графен при низкой температуре средняя длина и среднее время свободного пробега атома меди на свободном графене монотонно возрастают с увеличением полярного угла падения.

Выявлено, что зависимость средней длины и среднего времени свободного пробега от азимутального угла имеет осциллирующий характер и может быть приближена периодической функцией. Углы, при которых достигается максимум и минимум средней длины свободного пробега, соответствуют направлениям гексагональной решетки графена «зигзаг» и «кресло».

Предложен простой критерий термализации, зависящий от траектории движения атома. С помощью данного критерия в работе были определены моменты рассеяния атома меди при различных условиях.

В случае комнатной температуры проведен анализ средней длины и времени свободного пробега между последовательными рассеяниями. Также найдено распределение по направлениям движения атома на свободном графене. Показано, что при равновесной диффузии движение атома меди не зависит от начальных углов падения на графен.

Установлено, что вероятность отскока атома меди от графена повышается при возрастании полярного угла падения атома на графен.

При наличии подложки значения средней длины и среднего времени свободного пробега уменьшаются примерно на порядок величины. Также в несколько раз уменьшается вероятность отскока атома меди от графена, лежащего на поверхности меди (111).

Зависимость средней длины и времени свободного пробега после термализации при наличии подложки носит осциллирующий характер при комнатной температуре. Максимумы и минимумы значений этих величин соответствуют направлениям «зигзаг» и «кресло» муаровой структуры графена.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Z. Lv, Ya. Wang, J. Chen, J. Wang, Ye Zhou, S.-T. Han. Semiconductor quantum dots for memories and neuromorphic computing systems. *Chemical Reviews*. **120**, 3941–4006 (2020)
2. D. Teng. Computational studies of transition metal nanoclusters on metal-supported graphene moire. Ph.D thes. Georgia Institute of Technology (2014)
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**, 5696, 666-669 (2004)
4. К.С. Новоселов, Графен: материалы Флатландии, *УФН* **181**, 12 (2011)
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. G. Giovannetti, P.A. Khomyakov, G. Brocks, V.M. Karpan, J. van den Brink, P.J. Kelly. Doping graphene with metal contacts, *Phys. Rev. Lett* **101**, 026803 (2008)
7. K. Yagyu, T. Tajiri, A. Kohno, K. Takahashi, H. Tochiara, H. Tomokage, T. Suzuki. Fabrication of a single layer graphene by copper intercalation on a SiC (0001) surface. *Appl. Phys. Lett.* **104**, 053115 (2014)
8. P. Sule, M. Szendro, Time-lapsed graphene moire superlattices on Cu(111), *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng* **23**, 025001 (2015)
9. 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)
10. 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)

11. H. Khosravian, E. M. Macias, P.B. Balbuena. Formation of Rhodium Nanoparticles on Graphene/Cu(111) from an Organometallic Precursor. NACS Conference (2017)
12. E. Soy, Z. Liang, M. Trenary. Formation of Pt and Rh nanoclusters on a graphene moiré pattern on Cu(111). *J. Phys. Chem. C* (2015) **119**, 44, 24796–24803 (2015)
13. E. Soy, N. Guisinger, M. Trenary. Growth of Pd nanoclusters on single-layer graphene on Cu(111). *J. Phys. Chem. B* (Special issue) (2017)
14. E. Soy. An STM study of metal nanoclusters and molecular fragments on graphene/Cu(111). Ph. D Thes., Univ. of Illinois (2018)
15. K. Takahashi. The growth of Fe clusters over graphene/Cu(111). *2D Materials* (2014)
16. N. Vats, Y. Wang, S. Sen, S. Szilagyi, H. Ochner, S. Abb. Substrate-selective morphology of cesium iodide clusters on graphene, *ACS* (2020)
17. Z. Lu, X. Sun, M.A. Washington, T.-M. Lu. Quasi van der Waals epitaxy of copper thin film on single-crystal graphene monolayer buffer. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **51**, 095301 (2018)
18. M. Zarshenas, V. Gervilla, D.G. Sangiovanni. Room-temperature diffusion of metal clusters on graphene, *Phys. Chem. Chem. Phys* **23**, 13087-13094 (2021)
19. M. Hodas, P. Siffalovic, M. Jergel, M. Pelletta, Y. Halahovets, K. Vegso, M. Kotlar, E. Majkova. Kinetics of copper growth on graphene revealed by time-resolved small-angle x-ray scattering. *Phys. Rev. B* **95**, 035424 (2017)
20. C. Jin, L. Cheng, G. Feng, R. Ye, Zh. Lu, R. Zhang, X. Yu. Adsorption of transition-metal clusters on graphene and N-doped graphene: a DFT study. *Langmuir* (2022)
21. F. Montejo-Alvaro, J. Oliva, A. Zarate. Icosahedral transition metal clusters (M<sub>13</sub>, M= Fe, Ni, and Cu) adsorbed on graphene quantum dots, a DFT study, *Physica E: Low* (2019)



22. T. Chen, L. An, X. Jia. The first-principles study of the adsorption of  $Cu_n$  ( $n = 2-4$ ) clusters on graphene doped with B. *Molecular Physics* **119**, 7, 1856430 (2021)
23. 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 and C. Wang, Growth morphology and properties of metals on graphene. *Prog. Surf. Sci* **90**, 397–443 (2015)
24. Y. Han, K.C. Lai, A. Lii-Rosales, M.C. Tringides, J.W. Evans. Surface energies, adhesion energies, and exfoliation energies relevant to copper-graphene and copper-graphite systems, *Surface Science* (2019)
25. A.V. Rane, K. Kanny, V.K. Abitha, S. Thomas. Chapter 5 - Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites. *Micro and Nano Technologies, Synthesis of Inorganic Nanomaterials*, Woodhead Publishing (2018)
26. Т.И. Данилина, П.Е. Троян, Ю.В. Сахаров, Ю.С. Жидик. Ионно-плазменные методы получения наноструктур. *Доклады ТУСУРа* **20**, 3 (2017)
27. Кульбачинский В.А. Физика наносистем. М. Изд-во МГУ (2023)
28. J.A. Greer. History and current status of commercial pulsed laser deposition equipment. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **47**, 3 (2014)
29. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Изд. 2-е, исправленное и дополненное. Москва: Наука-Физматлит (2007)
30. R.L. Puurunen, Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process. *J. Appl. Phys.* **97**, 121301 (2005).
31. K. Burke, J. Werschnik, E.K. Gross. Time-dependent density functional theory: Past, present, and future. *J. Chem. Phys* **123**, 062206 (2005).
32. T. Schlick. Molecular modeling and simulation. Springer (2002)
33. J.A. Martinez, D. E. Yilmaz, T. Liang, S.B. Sinnott, S.R. Phillpot. Fitting empirical potentials: challenges and methodologies. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **17**, 263-270 (2013)
34. D.C. Rapaport. The art of molecular dynamics simulation. Cambridge (2004)

35. I. Kaplan. Intermolecular interactions: physical picture, computational methods and model potentials. J. Wiley (2006)
36. W.G. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, **31**, 3 (1985)
37. G.J. Martyna, M.E. Tuckerman, D.J. Tobias, M.L. Klein. Explicit reversible integrators for extended systems dynamics. *Molecular Physics* **87**, 5 (1996)
38. D.W. Brenner, Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. *Phys. Rev. B* **42**, 9458 (1990)
39. С.В. Колесников, А.В. Сидоренков, А.М. Салецкий. Моделирование взаимодействия графена с поверхностью меди с помощью модифицированного потенциала Морзе. *Письма в ЖЭТФ* **111**, 2, 101-106 (2020)
40. 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**, 2321-2336 (1989)
41. 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)
42. V.M. Karpan, G. Giovannetti, P.A. Khomyakov, M. Talanana, A.A. Starikov, M. Zwierzycki, J. van den Brink, G. Brocks, P.J. Kelly. Graphite and Graphene as Perfect Spin Filters. *Physical Review Letters*, **99**, 176602 (2007)