

13,18

Компьютерное моделирование нагрева пленок никеля на двухслойном графене

© А.Е. Галашев

Институт промышленной экологии Уро РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: galashev@ecko.uran.ru

(Поступила Редакцию в окончательном виде 10 декабря 2013 г.)

Методом молекулярной динамики исследовано поведение пленки никеля на двухслойном графене в области температур $300 \leq T \leq 3300$ К. Проведено сопоставление кинетических, структурных и механических свойств этой пленки с соответствующими характеристиками аналогичной пленки на однослойном графене. Показана стабилизирующая роль второго слоя нагреваемого графена в сохранении гексагональной ячеистой структуры графенового слоя, контактирующего с металлом.

1. Введение

Осаждение однослойных и многослойных графеновых пленок на объемные переходные металлы давно известно и широко распространено [1,2]. Возможность такого процесса осаждения появляется благодаря температурной зависимости растворимости углерода в переходных металлах. Углерод можно вводить в тонкие (до 500 nm) пленки никеля путем разложения сильно разбавленного газообразного метана [3]. Пленки графена, содержащие всего несколько слоев, были выращены путем нагревания в атмосфере аргона пленок полистирола, нанесенных на подложку из поликристаллического Ni [4]. В этом методе не было необходимости использовать какой-либо реактивный газ. Вместо этого требуемая толщина пленки графена задается начальной толщиной полистирольной пленки. Число графитовых слоев в многослойном графене влияет на механические, фотомеханические и тепловые свойства [5–7]. Поэтому исследование таких слоистых тонких пленок представляет технологической интерес. В работе [8] было показано, что получаемые слоистые графеновые структуры имеют высокую устойчивость, а края отдельных слоев выступают в качестве потенциальных барьеров для потока электронов. Было установлено, что на величину фототока влияют температурные градиенты, индуцируемые в результате лазерного возбуждения. Стопка из слоев графена сильно отличается по своим электронным свойствам от однослойной структуры вследствие межслоевого взаимодействия. Даже в случае всего двух слоев пропадает уникальное свойство графена: электроны перестают вести себя как безмассовые частицы. Для атомов переходных металлов энергетически выгодно собираться в кластеры на поверхности нанотрубок или фуллеренов [9]. Однако не было показано, сохранится ли эта тенденция при переходе к плоской тонкой углеродной структуре — графену.

Ряд экспериментальных фактов указывает на сильное взаимодействие никеля с графеном [10]. Благодаря этому взаимодействию движущая наночастица никеля может разрезать графен точно по направлению

его кристаллической решетки. Интеркаляция различных металлов (Cu, Ag, Au) под слой графена, находящийся на Ni (111)-поверхности, приводит к образованию кристаллических слоев этих металлов монокристаллической толщины [11]. Химическое взаимодействие графена с никелевой подложкой приводит к появлению изгибов слоя графена, повторяющих геометрическое строение поверхности подложки. Понимание процессов, происходящих на границе между графеном и металлом, в дальнейшем может быть использовано в нанoeлектронике для получения надежных контактов между углеродными наноструктурами и металлическими электродами [12].

Цель настоящей работы — изучить влияние высоких температур на устойчивость монослойных пленок никеля, нанесенных на одно- и двухслойный графен, и установить температурные изменения структуры, горизонтальной и вертикальной компонент коэффициента подвижности атомов никеля и наиболее сильных напряжений, действующих в металлической пленке.

2. Компьютерная модель

Расчеты выполнены методом классической молекулярной динамики. В работе используется три типа эмпирических потенциалов, задающих взаимодействия: углерод–углерод (в графене), никель–никель и никель–углерод. Описание многочастичных потенциалов, используемых для моделирования двух первых взаимодействий, а также метод расчета напряжений в пленке металла приведены в работе [13]. За основу представления взаимодействий в графене взят потенциал Терсоффа [14,15]. Переход к моделированию двумерных систем (например, графена) с ковалентной связью требует проведения модификации этого потенциала [16]. В настоящей модели масштаб ковалентного взаимодействия был увеличен с 0.21 до 0.23 nm. За пределами ковалентного взаимодействия действовало очень слабое леннард-джонсовское взаимодействие с параметрами работы [16], имеющее характер притяже-

ния. Для того чтобы избежать вращения листа графена применялось „торможение“ в каждом атомном узле графена силой $-dV_{ij}(\Omega_{kijl})/dr_{ij}$, где крутящий потенциал $V_{ij}(\Omega_{kijl})$ определен в [16]. Взаимодействие между атомами Ni задавалось многочастичным потенциалом Саттена–Чена [17], а взаимодействие атомов С и Ni описывалось потенциалом Ямагучи–Маруяма [18] с параметрами работы [19]. В [11] для описания С–Ni-взаимодействий применялся потенциал Морзе. За исключением этой особенности используемый в настоящей работе метод расчета аналогичен методу работы [13]. К этому следует добавить, что графеновые листы располагались в соответствии с укладкой Бернала (АВАВ...) точно таким же способом, как в объемном графите. Расстояние между листами графена взято равным предсказанному в приближении функционала плотности (3.347 Å) [20]. Взаимодействие между атомами С, принадлежащими слоям А и В, рассматривалось на основе использования потенциала Леннарда-Джонса с параметрами, приведенными в [21].

Атомы Ni первоначально располагались на листе графена в виде рыхлой (111)-плоскости ГЦК-решетки (параллельной плоскости графена) с расстоянием между ближайшими атомами $r_{Ni-Ni} = 0.6336$ nm. При этом атомы Ni находились строго напротив центров гексагональных ячеек, образованных атомами углерода, а ближайшее расстояние между атомами С и Ni $r_{C-Ni} = 0.2018$ nm соответствовало r_{C-Ni} , вычисленному в рамках теории функционала плотности [22]. В объемном кристалле никеля $r_{Ni-Ni} = 0.2489$ nm. Следовательно, пленки Ni изначально находились в растянутом из-за несовместимости периода решеток графена и никеля состоянии. Ближайшее расстояние между атомами С в графене $r_{C-C} = 0.142$ nm.

3. Результаты расчета

При высоких температурах никель активно взаимодействует с различными формами углерода. Графен как одна из форм углерода не является в этом отношении исключением. Различие в поведении пленки никеля на одно- и двухслойном графене видно из рис. 1, где представлены конфигурации соответствующих систем, полученные к моменту времени 200 ps при температуре 3300 К. Видно, что в том и другом случае атомы Ni находятся в достаточно близком контакте с атомами С и даже через образующиеся дефекты способны просачиваться через лист однослойного графена. На однослойном графене пленка Ni представляется более однородной, в то время как на двухслойном графене она выглядит как сочленение двух кластеров. Несущий пленку Ni однослойный графен подвергается значительно большему разрушению, чем опорный (для пленки металла) лист двухслойного графена. При температуре 3300 К в однослойном графене образуются достаточно большие для проникновения атомов Ni полости. Верхний лист двухслойного

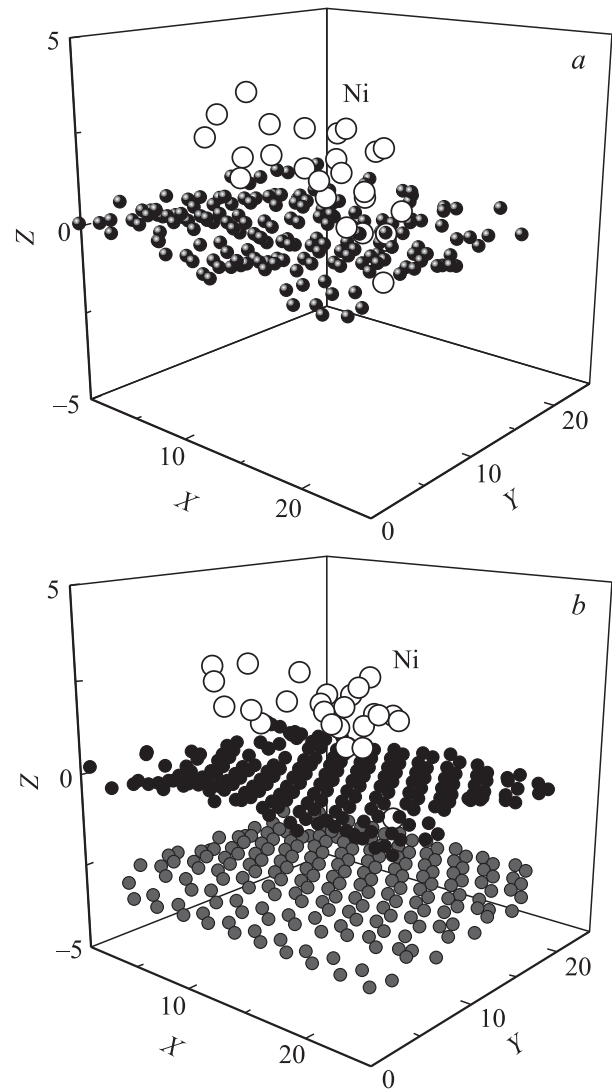


Рис. 1. Структуры однослойного (а) и двухслойного (b) графена с пленкой никеля, соответствующие моменту времени 200 ps при температуре 3300 К. Координаты атомов представлены в ангстремах.

графена, удерживающий пленку Ni, сохранил в основном, за исключением краев, гексагональную ячеечную структуру при этой температуре. Этому способствовало влияние нижнего листа графена со структурой, еще менее искаженной тепловыми флуктуациями.

В том и другом случае горизонтальная компонента D_{xy} коэффициента самодиффузии пленки Ni имеет однотипное поведение (рис. 2). На начальном участке исследуемого температурного диапазона наблюдается резкое уменьшение величины D_{xy} , обусловленное сокращением ближайших расстояний между атомами Ni металла, т.е. вызванное уплотнением пленки. При данных внешних условиях атомы стремятся сформировать плотную конденсированную фазу, так как исходное растянутое состояние пленки не является устойчивым. Однако исходное размещение атомов металла по несмеж-

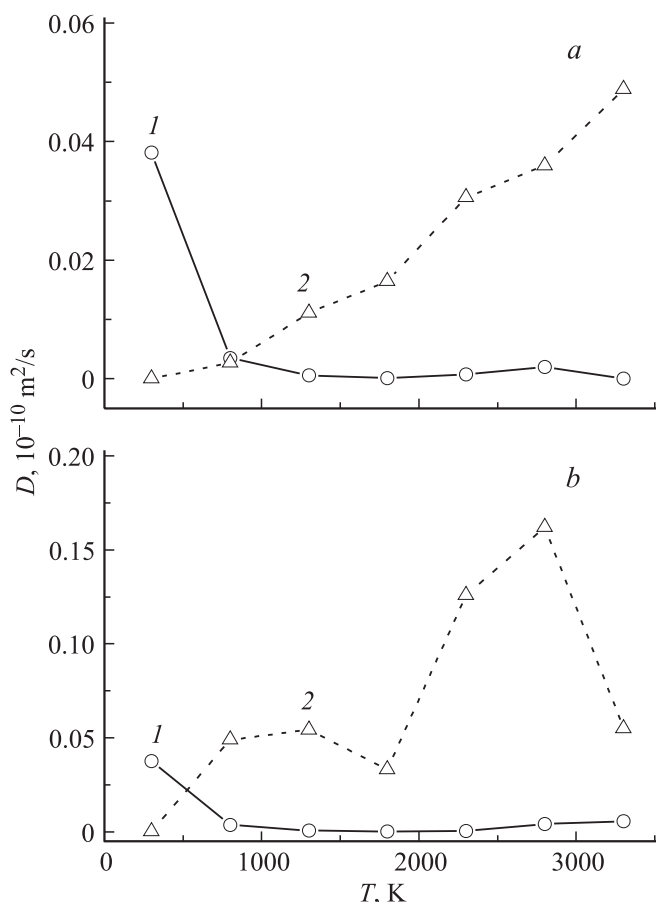


Рис. 2. Коэффициент самодиффузии атомов никеля. *a* — пленка Ni на однослойном графене, *b* — пленка Ni на двухслойном графене. 1 — в горизонтальной плоскости, 2 — в вертикальном направлении.

ным гексагональным ячейкам графена позволило прочно связать пленку металла с подложкой. В итоге даже при $T = 3300 \text{ K}$ только один атом Ni смог удалиться от однослойного графена на большое расстояние и потерял с ним связь. При этой температуре все атомы Ni связаны с двухслойным графеном. Вместе с тем нами показано, что размещение плотноупакованной пленки металла (Cu) на графене приводит к ее разрушению уже при $T = 300 \text{ K}$. В обоих случаях уменьшение величины D_{xy} для пленки Ni происходит вплоть до температуры 1800 K , а затем наблюдается небольшой температурный рост этого коэффициента. Увеличение коэффициента подвижности D_{xy} при $T > 1800 \text{ K}$ возможно также из-за плавления пленки. Заметим, что экспериментальное значение температуры плавления T_m никеля соответствует температуре 1726 K . Поведение вертикальной компоненты D_z коэффициента самодиффузии пленки Ni в значительной степени зависит от ее нахождения на одно- или двухслойном графене. В случае однослойного графена наблюдается непрерывный рост D_z с увеличением температуры, в то время как возрастающая зависимость $D_z(T)$ пленки

на двухслойном графене имеет два максимума. Причем значения D_z во втором случае заметно выше, чем в первом. Коэффициент D_z для пленки Ni на двухслойном графене, рассчитанный через соответствующую автокорреляционную функцию скорости, также имеет два идентичных по расположению максимума. Непрерывный рост пленки Ni на однослойном графене обусловлен постепенным структурным превращением в однослойном графене, происходящим при росте температуры. При этом все менее упорядоченная структура графена все в меньшей степени способна связывать атомы Ni, и в результате происходит увеличение коэффициента D_z с ростом температуры. Двухслойный же графен в силу более высокой термической устойчивости связывается с пленкой Ni по степени согласованности периодов решеток. Эта степень согласованности изменяется при росте температуры циклически, отсюда следует и циклическое поведение величины D_z . За счет сохранения регулярности структуры и влияния второго слоя силы взаимодействия графена с металлической пленкой здесь заметно больше, поэтому и более высокие значения приобретает величина D_z .

Спектры индивидуальных колебаний атомов пленки Ni при $T = 3300 \text{ K}$, находящейся на однослойном графене, имеют однотипную форму как для горизонтальных, так и вертикальных колебаний (рис. 3, *a*). В этих спектрах (как $f_{xy}(\omega)$, так и $f_z(\omega)$) наряду с основным пиком, приходящимся на частоту $1.8 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$, присутствует несколько других дополнительных пиков меньшей интенсивности. Эти пики инициируются колебаниями атомов подложки, т.е. графена. Отношение интенсивностей первого и второго по величине пика для спектров $f_{xy}(\omega)$ и $f_z(\omega)$ пленки Ni на однослойном графене составляет 4.8 и 2.9 соответственно. Таким образом, в горизонтальном направлении колебания на основной частоте в большей степени доминируют над дополнительными вибрациями, чем в вертикальном направлении. В частотных спектрах (как $f_{xy}(\omega)$, так и $f_z(\omega)$) пленки Ni на двухслойном графене основной пик локализуется на частоте $2.3 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ (рис. 3, *b*). Отношение интенсивностей первого и второго пиков здесь составляет 3.1 и 1.4 для спектров $f_{xy}(\omega)$ и $f_z(\omega)$ соответственно. Снова, как и в предыдущем случае, основные колебания в горизонтальном направлении выражены сильнее, чем в вертикальном. Однако интенсивность основных колебаний и их распространенность по отношению к другим колебаниям здесь ниже, чем для пленки Ni на однослойном графене. В спектре вертикальных колебаний $f_z(\omega)$ для пленки Ni на двухслойном графене значительно сильнее проявляется тенденция к снижению интенсивности спектра с ростом частоты, чем в соответствующем спектре пленки, находящейся на однослойном графене. Спектр $f_z(\omega)$ пленки на двухслойном графене при низких частотах имеет значительно большую интенсивность. Относительный рост доли вертикальных низкочастотных колебаний в этом случае обусловлен заметным снижением доли

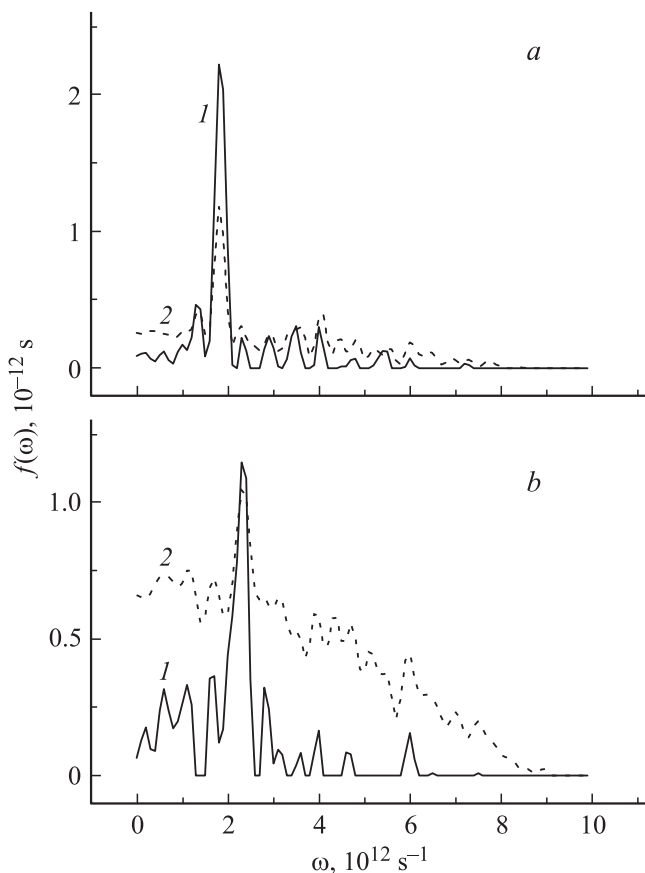


Рис. 3. Спектры индивидуальных (1 — горизонтальных, 2 — вертикальных) колебаний атомов никеля: *a* — пленка Ni на однослойном графене, *b* — пленка Ni на двухслойном графене.

соответствующих высокочастотных колебаний из за взаимного снижения колебательной активности благодаря асинхронным колебаниям атомов С в разных листах графена. Следует отметить, что чем выше частота колебаний, тем большую степень асинхронизма имеют атомы углерода верхнего и нижнего листов графена. Изменения в динамике решетки графена передаются тесно контактирующим с графеном атомам Ni.

Функции радиального распределения (ФРР) пленки графена при $T = 3300$ К характеризуются четырьмя пиками при нахождении пленки как на однослойном, так и на двухслойном графене (рис. 4). Отношение интенсивностей пиков в первом случае составляет $48.8 : 9.8 : 5.5 : 1$, а во втором — $33.4 : 12.0 : 3.0 : 1$. ФРР пленки металла на двухслойном графене имеет более глубокие первый и второй минимумы, вследствие чего первый и второй пики характеризуются большим разрешением. Второй пик ФРР пленки на однослойном графене расщеплен, в то время как аналогичный пик функции $g(r)$ соответствующей пленки на двухслойном графене имеет плечо слева. Местоположения пиков также заметно различаются. Если ФРР пленки Ni на однослойном графене имеет пики, локализованные

при 0.24, 0.51, 0.65 и 0.92 nm, то соответствующие пики функции $g(r)$ пленки этого металла на двухслойном графене относятся к расстояниям 0.27, 0.48, 0.68 и 0.87 nm. Как уже указывалось в разделе 2, объемный кристалл никеля характеризуется расстоянием между ближайшими соседями $r_{Ni-Ni} = 0.2489$ nm ($T = 300$ К), а для расплава никеля $r_{Ni-Ni} = 0.262$ nm ($T = 2000$ К) [23]. Таким образом, высокотемпературная пленка Ni на однослойном графене по величине r_{Ni-Ni} в большей степени соответствует кристаллическому никелю, в то время как аналогичная пленка на двухслойном графене по значению r_{Ni-Ni} ближе к жидкому Ni.

В пределах всей исследуемой температурной области в пленках никеля как на одно-, так и на двухслойном графене наибольшие значения имеют три следующие компоненты тензора напряжений: σ_{xx} , σ_{yy} и σ_{zz} . Температурные изменения этих компонент показаны на рис. 5. Компоненты σ_{xx} и σ_{yy} имеют изначально (при $T = 300$ К) высокие значения, которые, как правило, снижаются к температуре 1300 К при нахождении пленки как на одно-, так и двухслойном графене. После 1300 К эти величины имеют тенденцию к увеличению с ростом температуры, начиная с 800 К возрастает величина σ_{xx} , а начиная с 1300 К — величина σ_{yy} . В целом, за исключением некоторых особенностей в температурной области $1300 \leq T \leq 2800$ К, компоненты σ_{xx} и σ_{yy} проявляют себя идентично в обоих случаях. При $T = 3300$ К компонента σ_{xx} для пленки Ni на двухслойном графене имеет значение в 1.14 раза меньшее, чем соответствующая величина для пленки металла на однослойном графене. При этой же температуре величина σ_{yy} пленки Ni, находящейся на двухслойном графене, напротив, заметно выше (в 1.60 раза), чем значение σ_{yy} для пленки этого металла на однослойном аналоге. Значения компонент σ_{xx} и σ_{yy} в основном определяются структурой пленки и слабо зависят от состояния подложки. Подругому ведет себя компонента σ_{zz} при росте температуры. В обоих случаях изначально она характеризуется очень

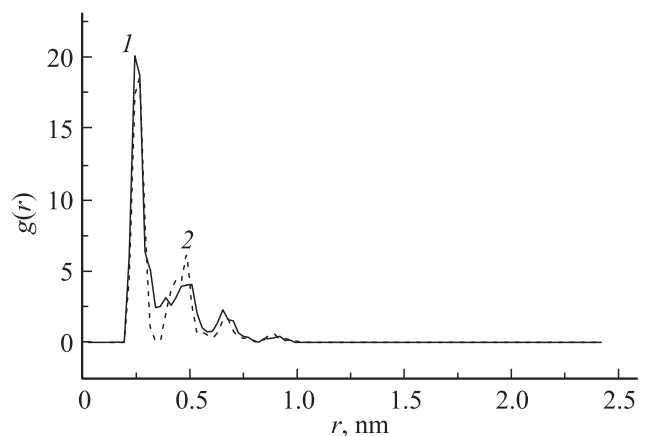


Рис. 4. Функция радиального распределения для пленок никеля на однослойном (1) и двухслойном (2) графене при $T = 3300$ К.

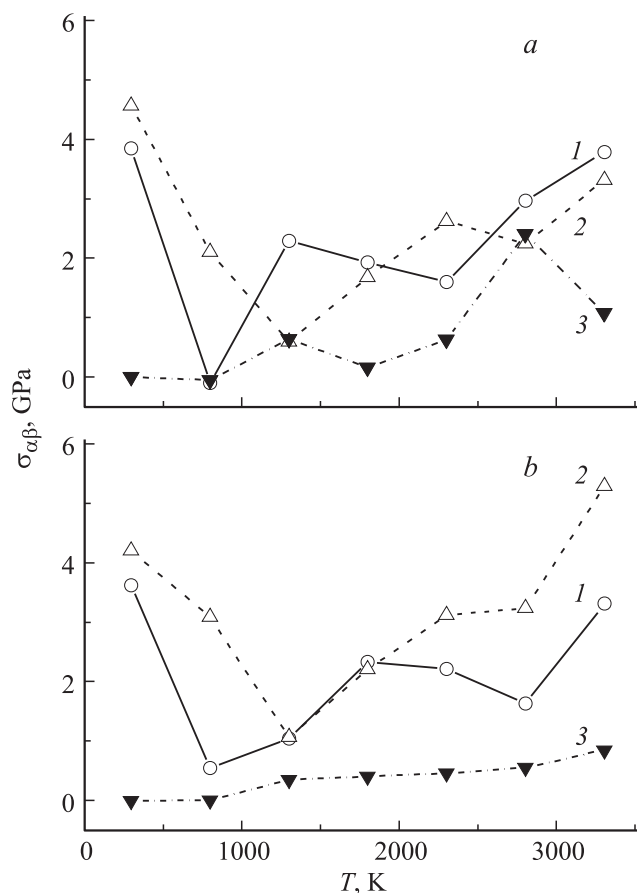


Рис. 5. Компоненты тензора напряжений (1 — σ_{xx} , 2 — σ_{yy} , 3 — σ_{zz}) пленок никеля на однослойном (a) и двухслойном (b) графене.

низкими значениями, которые по мере роста T имеют тенденцию к увеличению, причем увеличение температуры пленки на двухслойном графене приводит к почти монотонному изменению величины σ_{zz} , в то время как при росте температуры пленки на однослойном графене функция $\sigma_{zz}(T)$ проходит через два максимума: при 1300 и 2800 К. Волнообразное повышение величины σ_{zz} для пленки Ni продиктовано значительными структурными изменениями, происходящими в однослойном графене начиная с температуры 1300 К. В свою очередь при таких температурах структура графена сильно изменяется лишь при взаимодействии с никелем. Нахождение, например, меди на интенсивно нагреваемом однослойном графене не приводит к подобному эффекту. Не столь существенные изменения структуры двухслойного графена при нагревании не дают подобных колебаний значений σ_{zz} находящейся на нем пленки Ni, что и определяет монотонный рост этой компоненты.

4. Заключение

Изначально размещенные в несмежных гексагональных ячейках, образованных атомами С, атомы пере-

ходного металла Ni собираются в плотную каплю как в случае одно-, так и в случае двухслойного графена. Ввиду сильной связи между атомами Ni и графеном первоначально формируется плоская капля металла, но с ростом температуры она приобретает объем. Капля не испытывает сильной тенденции к испарению атомов металла вплоть до температуры 3300 К. Отдельные атомы Ni при высоких температурах просачиваются через структурные дефекты, появляющиеся в однослойном графене. Двухслойный же графен даже при температуре 3300 К не имеет дефектов, через которые могут мигрировать атомы Ni. Существенным отличием в поведении атомов Ni на двухслойном графене при высоких температурах от наблюдаемого в случае однослойного графена является более высокая вертикальная подвижность, которая с ростом температуры увеличивается волнообразно. Соответственно спектр индивидуальных колебаний атомов Ni на двухслойном графене имеет значительно большую интенсивность в области низких частот. Два первых пика функции радиального распределения пленки Ni на двухслойном графене лучше разрешены, чем аналогичные пики функции $g(r)$ для пленки металла на однослойном графене. В обоих случаях нахождения пленки Ni на графене наибольшими значениями характеризуются компоненты тензора напряжений σ_{xx} , σ_{yy} и σ_{zz} . Если компоненты σ_{xx} и σ_{yy} в том и другом случае ведут себя во многом однотипно при росте температуры, то σ_{zz} -компонента имеет плавный ход, когда пленка металла находится на двухслойном графене, и изменяется волнообразно для пленки на подложке в виде однослойного графена.

Таким образом, показана стабилизирующая роль второго слоя графена, позволяющая сохранять структуру контактирующего с металлом слоя до высоких температур. Выявлены различия кинетических, механических свойств и структуры для пленок никеля, осажденных на двухслойный и однослойный графен.

Список литературы

- [1] D. Fujita, K. Yoshihara. J. Vac. Sci. Technol. A **12**, 2134 (1994)
- [2] J.C. Shelton, H.R. Patil, J.M. Blakely. Surf. Sci. **43**, 493 (1974).
- [3] A. Reina, S. Thiele, X. Jia, S. Bhaviripudi, M.S. Dresselhaus, J.A. Schaefer, J. Kong. Nano Res. **2**, 509 (2009).
- [4] S. Suzuki, Y. Takei, K. Furukawa, H. Hibino. Appl. Phys. Express **4**, 065 102 (2011).
- [5] J. Loomis, B. King, B. Panchapakesan. Appl. Phys. Lett. **100**, 073 108 (2012).
- [6] J. Loomis, B. King, B. Burkhead, P. Xu, E.M. Terentjev, B. Panchapakesan. Nanotechnology **23**, 045 501 (2012).
- [7] A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau. Nano Lett. **8**, 902 (2008).
- [8] J. Loomis, B. Panchapakesan. Nanotechnology **23**, 265 203 (2012).
- [9] S. Yang, M. Yoon, E. Wang, Z. Zhang. J. Chem. Phys. **129**, 134707 (2008).
- [10] D. Farias, K.-H. Rieder, A.M. Shikin, V.K. Adamchuk, T. Tanaka, C. Oshima. Surf. Sci. **454–456**, 437 (2000).

- [11] В.К. Адамчук. ФТТ **44**, 656 (2002).
- [12] S. Barraza-Lopez, M. Vanevic, M. Kindermann, M.Y. Chou. Phys. Rev. Lett. **104**, 076 807 (2010).
- [13] А.Е. Галашев, В.А. Полухин. ФТТ **55**, 2250 (2013).
- [14] J. Tersoff. Phys. Rev. B **37**, 6991 (1988).
- [15] J. Tersoff. Phys. Rev. B **39**, 5566 (1989).
- [16] S.J. Stuart, A.V. Tutein, J.A. Harrison. J. Chem. Phys. **112**, 6472 (2000).
- [17] H. Rafii-Tabar. Phys. Rep. **325**, 239 (2000).
- [18] Y. Yamaguchi, S. Maruyama. Eur. Phys. J. D **9**, 385 (1999).
- [19] A. Martinez-Limia, J. Zhao, P.B. Balbuena. J. Mol. Model. **13**, 595 (2007).
- [20] E.K. Yu, D.A. Stewart, S. Tiwari. Phys. Rev. B **77**, 195 406 (2008).
- [21] M.C.F. Wander, K.L. Shuford. J. Phys. Chem. **114**, 20 539 (2010).
- [22] Z. Xu, M.J. Buehler. J. Phys.: Cond. Matter **22**, 485 301 (2010).
- [23] J. Brillo, I. Egry. Int. J. Thermophys. **24**, 1155 (2003).