

01

## Компьютерное изучение устойчивости пленок алюминия, нагреваемых на листе графена

© А.Е. Галашев

Институт промышленной экологии УрО РАН,  
620990 Екатеринбург, Россия  
e-mail: galashev@ecko.uran.ru

(Поступило в Редакцию 14 мая 2013 г. В окончательной редакции 12 сентября 2013 г.)

Методом молекулярной динамики исследовано поведение односторонней и двухсторонней монослойных пленок алюминия на графене при нагревании от 300 до 3300 К. Атомы одностороннего покрытия сохраняются на графене до 3300 К, тогда как атомы двухстороннего покрытия покидают графен уже при 1800 К, что при дальнейшем повышении температуры приводит к увеличению горизонтальной и вертикальной составляющих коэффициента самодиффузии. Наиболее значительными в металлических пленках оказываются напряжения, создаваемые силами вертикального направления, которые в основном релаксируются к температуре 2300 К. Напряжения в графене, самые большие из которых сосредоточены в зоне формирования металлической пленки, значительно уменьшаются с ростом температуры.

### Введение

Алюминиевые пленки широко используют в качестве защитных покрытий для компонент различных устройств благодаря их высокой химической устойчивости [1]. Часто тонкие пленки оказываются механически значительно ослабленными по сравнению с соответствующим объемным материалом. Их существенного укрепления можно достичь путем применения графена — монослойного материала с уникальными прочностными свойствами. Графен также имеет чрезвычайно высокую температуру плавления (~ 4900 К) [2], что позволяет надеяться на использование алюмино-графеновых покрытий при более высоких температурах, чем для чисто алюминиевых покрытий, имеющих температуру плавления 933 К. Экспериментально было показано наличие у графена высокой подвижности электронов [3] и сверхвысокой теплопроводности [4,5]. Для улучшения тепловых свойств алюминиевых покрытий использовались ультратонкие пленки AlN [6]. Однако они показали химическую нестойкость по отношению к образованию гидрооксида алюминия в воде при 373 К и по отношению к формированию Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 1273 К в воздухе. Кроме того, покрытия пленкой AlN имели в 4 раза бóльшую шероховатость, чем покрытия в виде Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В последнее время усиливается интерес к экспериментальному исследованию ультратонких пленок алюминия на графене [7–9]. В то же время теоретически эти объекты остаются слабо изученными. Покрытие оксида графена тонкой пленкой алюминия дает возможность генерировать высокое оптико-акустическое давление за счет оптимизации термоупругости, создаваемой металлической пленкой, и теплопроводности, которой обладает оксид графена [7]. Ультратонкие пленки, полученные осаждением оксида алюминия на графен, обладают очень высокой прочностью [8]. Пленки могут применяться как тонкопленочные покрытия, мембраны и для гибкой электроники. Диэлектрические свойства

естественным образом окисленной пленки алюминия на графене позволяют использовать ее для изготовления электрических затворов [9].

Контролировать в реальном эксперименте нанорапины и нанозарубки достаточно сложно. Трудности такого рода легко могут быть разрешены в рамках молекулярно-динамического (МД) моделирования. Этот метод широко применяется для исследования трения и трещин в тонких пленках [10,11]. На основе МД-моделирования упруго-пластическая деформация на поверхности монокристалла никеля была рассмотрена как нуклеация дислокаций [12].

Цель настоящей работы — методом молекулярной динамики исследовать влияние высоких температур на структуру, кинетические и механические свойства монослойных пленок алюминия, осажденных на лист графена.

### 1. Компьютерная модель

Используемая в настоящей работе потенциальная модель графена создана на основе потенциала Морзе [13], потенциалов Абея [14] и Терсоффа [15–17], а также усовершенствований, предложенных в работе [18]. Потенциальная функция  $U$  определена в виде

$$U = \sum_{i,j>i} [V_{ij}^R(r_{ij}) - b_{ij}(\{\mathbf{r}\}, \{\theta^B\}, \{\theta^{DH}\})V_{ij}^A(r_{ij})], \quad (1)$$

где  $r_{ij}$  — расстояния между атомами  $i$  и  $j$ , функция  $b_{ij}$  представляет многочастичное связывание между  $i$ – $j$  связью и локальным окружением атома  $i$ . Угол связи  $\theta_{ijk}^B$  определяется как угол между векторами  $\mathbf{r}_{ji}$  и  $\mathbf{r}_{ik}$  следующим образом:

$$\cos \theta_{jik}^B = \frac{\mathbf{x}_{ji} \mathbf{x}_{ki}}{r_{ji} r_{ki}}, \quad (2)$$

где  $\mathbf{x}_{ji}$  — координатный вектор от атома  $j$  к атому  $i$ .

Двугранный угол  $\theta_{kijl}^{DH}$  определяется как угол между плоскостью, проходящей через атомы  $j, i$  и  $k$ , и плоскостью, проходящей через атомы  $i, j$  и  $l$ . Косинус угла  $\theta_{kijl}^{DH}$  задается как

$$\cos \theta_{kijl}^{DH} = \frac{\mathbf{x}_{ik} \times \mathbf{x}_{ji}}{r_{ik} r_{ji}} \frac{\mathbf{x}_{ji} \times \mathbf{x}_{lj}}{r_{ji} r_{lj}}. \quad (3)$$

Определение компонент потенциала, описывающих отталкивание  $V_{ij}^R$  и притяжение  $V_{ij}^A$ , основано на использовании потенциала Морзе [15–17]. По сравнению с работами [15–17] мы изменили дистанцию связывания с 0.21 до 0.23 nm, сохранив остальные параметры потенциала, представляющего С–С-взаимодействия. Мы также привлекли слабое леннард-джонсовское притяжение с параметрами работы [18] для учета С–С-взаимодействий на расстояниях  $r_{ij} > 0.23$  nm.

Взаимодействие Al–Al представлялось потенциалом Саттона–Чена [19]

$$U^{SC} = \varepsilon \left[ \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} V(r_{ij}) - c \sum_i \sqrt{\rho_i} \right], \quad (4)$$

где

$$V(r_{ij}) = (a/r_{ij})^n, \quad (5)$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} (a/r_{ij})^m. \quad (6)$$

Параметры потенциала  $U^{SC}$ :  $\varepsilon, a, c, m, n$  даны в работе [19]. Al–С-взаимодействия задавались потенциалом Морзе с параметрами, установленными в работе [20].

Напряжение в местоположении атома металлической пленки определяется как [19]

$$\sigma_{\alpha\beta}(i) = \frac{\varepsilon}{2a^2\Omega_i} \sum_{i \neq j}^k \left[ -n(a/r_{ij})^{n+2} + mc(1/\sqrt{\rho_i} + 1/\sqrt{\rho_j})(a/r_{ij})^{m+2} \right] r_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta, \quad (7)$$

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

Для расчета напряжений, возникающих в графене, лист графена разбивался на элементарные площадки. Атомные напряжения  $\sigma_J^i(n)$  на элементарной площадке с номером  $n$  для каждого из направлений  $x, y, z$  с текущим индексом  $J$  определяются путем вычисления кинетических энергий атомов на этой площадке и проекций сил  $f_J^i$ , действующих на  $n$ -площадку со стороны всех других атомов

$$\sigma_J^i(n) = \frac{1}{k} \left\langle \sum_i^k \frac{1}{\Omega} (mv_J^i v_J^i) \right\rangle + \frac{1}{S_n} \left\langle \sum_i^k f_J^i \right\rangle, \quad (8)$$

где  $k$  — количество атомов на  $n$ -площадке,  $\Omega$  — объем, приходящийся на атом,  $m$  — масса атома,  $v_J^i$  — проекция скорости  $i$ -атома,  $S_n$  — площадь  $n$ -площадки.

Через  $\langle \dots \rangle$  обозначено усреднение по времени. Сжимающие напряжения при таком определении могут иметь знак  $\langle + \rangle$  и  $\langle - \rangle$  в соответствии с направлениями сил  $f_J^i$ . В этом состоит отличие микроскопического напряжения  $\sigma_J^i(n)$  от макроскопического  $\bar{\sigma}_J < 0$ .

Атомы Al первоначально располагались на листе графена в виде рыхлой (111) плоскости ГЦК-решетки (параллельной плоскости графена) с расстоянием между ближайшими атомами  $r_{Al-Al} = 0.6336$  nm. При этом атомы Al находились строго напротив центров гексагональных ячеек, образованных атомами углерода, а ближайшее расстояние между атомами С и  $r_{C-Al} = 0.248$  nm соответствовало  $r_{C-Al}$ , вычисленному в рамках теории функционала плотности [21]. В объемном кристалле алюминия  $r_{Al-Al} = 0.2857$  nm. Следовательно, пленки Al изначально находились в растянутом состоянии, полученном из-за несовместимости периода решеток графена и алюминия. Ближайшее расстояние между атомами С в графене  $r_{C-C} = 0.142$  nm. В работе исследуются две системы: система I представляет собой пленку алюминия на монослойном графене, а система II — соответствует монослойному графену, с обеих сторон покрытому идентичными пленками Al. Интегрирование уравнений движения выполнялось методом Рунге–Кутты 4-го порядка с временным шагом  $\Delta t = 0.2$  fs. Длительность расчета при каждом значении температуры составляла  $10^6 \Delta t$  или 200 ps. Расчеты начаты при температуре 300 K. После каждого 1 млн. временных шагов температура системы поднималась на 500 K и проводился следующий расчет такой же длительности. Последний расчет соответствовал температуре 3300 K. Температура в модели поддерживалась с помощью термостата Берендсена [22].

Спектр индивидуальных колебаний атомов задается как Фурье-образ средней автокорреляционной функции скоростей

$$f(\omega) = \frac{2M}{3\pi kT} \int_0^\infty \langle \mathbf{v}(0) \mathbf{v}(t) \rangle \cos(\omega t) dt, \quad (9)$$

где  $M$  — масса атома,  $k$  — постоянная Больцмана.

Коэффициент самодиффузии определялся через средний квадрат смещения атомов  $\langle [\Delta \mathbf{r}(t)]^2 \rangle$  как

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \langle [\Delta \mathbf{r}(t)]^2 \rangle, \quad (10)$$

где  $\Gamma$  — размерность пространства.

## 2. Тестирование метода и модели

В отдельном расчете было показано, что использование метода Рунге–Кутты четвертого порядка приводит к более высокой точности определения траекторий атомов, чем в случае применения однотипного метода второго порядка. Кроме того, схема второго порядка менее устойчива, и требует уменьшения временного шага. Использование схемы четвертого порядка дает

оптимальный баланс между величиной временного шага и точностью вычислений. Погрешность вычисления в методе МД определяется в основном систематической погрешностью, зависящей от применяемой схемы интегрирования [23,24]. Общая длительность расчета  $t_0$  ( $t_0 = 200$  ps) превосходила характерное время  $t_m$  корреляции флуктуаций связей в графене и металле. Время  $t_m$  имеет порядок отношения толщины пленочного слоя к скорости звука и характеризуется как время установления неполного равновесия для рассматриваемой величины. Принимая во внимание скорость звука в алюминии (5 km/s) и графене ( $u_{\perp} = 15$  km/s,  $u_{\parallel} = 21$  km/s) [25] и оценивая размеры атомов по геометрическому леннард-джероновскому параметру, находим, что даже для двухсторонней пленки алюминия на графене  $t_m < 0.2$  ps. Можно ожидать, что погрешность вычислений координат, скоростей, автокорреляционных функций [23,24] и получаемых через их фурье-преобразование спектров не превышает  $(t_m/t_0)^{3/2} \approx 5 \cdot 10^{-5}$ . Погрешность вычисления полной энергии через ее флуктуации оценивается как  $\sqrt{\langle \Delta E^2 \rangle} / E \approx 0.1$ .

Электрическое сопротивление чистого металла в упрощенном приближении можно определять как [26]

$$\rho(T) = \left(\frac{m}{2}\right)^{1/2} \frac{9\pi h^2 C^2}{8n\Omega e^2 M k \Theta \xi^{3/2}} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^5 \times \int_0^{\Theta/T} \frac{z^5 dz}{(\exp(z) - 1)(1 - \exp(z))}. \quad (11)$$

Здесь  $\xi$  — уровень энергии Ферми ( $z = \frac{1}{2}m\bar{v}^2$ ),  $\Theta$  — температура Дебая,  $\Omega$  — объем единичной ячейки,  $C$  — константа, определяющая взаимодействие между электронами и решеткой,  $h$  — постоянная Планка,  $z = \hbar\omega/kT$ .

Константа  $C$  при расчете электропроводности (или другого транспортного свойства) определяется из выражения [27]

$$\lambda_{tr} = 2 \int_0^{\omega_{max}} C^2 \frac{F(\omega)}{\omega} d\omega, \quad (12)$$

где  $F(\omega)$  — фоновый спектр,  $\omega_{max}$  — максимальная частота в рассматриваемом фоновом спектре,  $\lambda_{tr} = 0.39$  — транспортная константа электрон-фононного связывания в алюминии [27]. В модели Дебая фоновая плотность состояний определяется как

$$F(\omega) = 9\omega^2/\omega_D^3, \quad (13)$$

где  $\omega_D = \Theta k/\hbar$  — частота обрезания спектра Дебая.

Рассчитанное по формуле (11) удельное сопротивление однослойной пленки алюминия при температуре 300 К определяется как  $\rho = 0.185 \cdot 10^{-4} \Omega\text{m}$ , а электропроводность —  $\sigma = 5.4 \cdot 10^4 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ . Электропроводность тонкой пленки металла можно представить в виде [28]

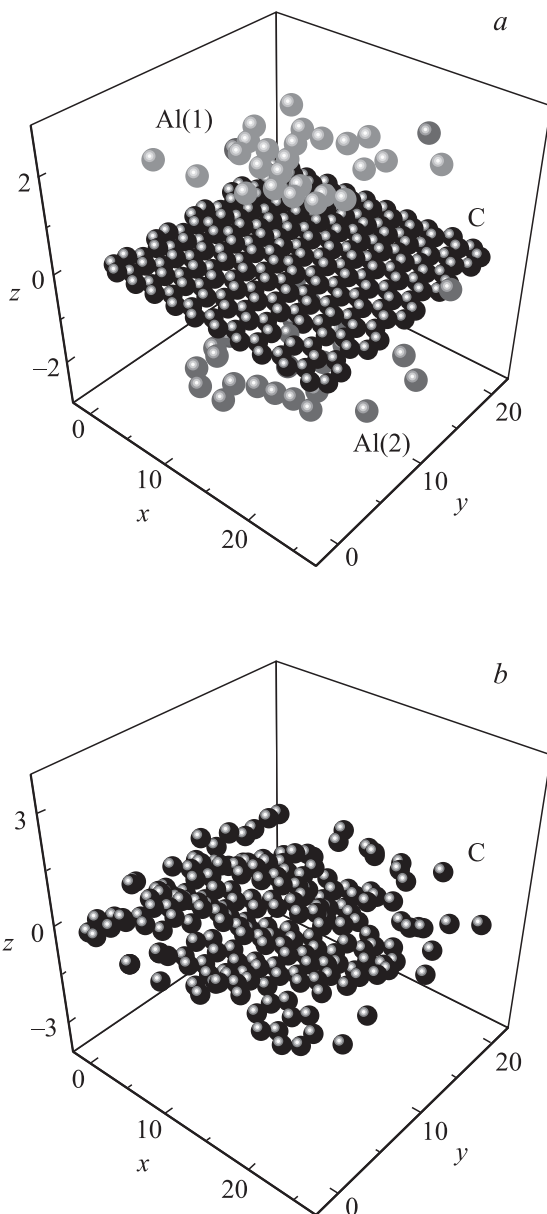
$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_{ac}/kT), \quad (14)$$

где  $\sigma_0$  — электропроводность объемного материала,  $E_{ac}$  — энергия активации для электронов проводимости. Принимая во внимание значение электропроводности объемного Al  $\sigma_0 = 0.37 \cdot 10^8 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ , из формулы (14) получаем  $E_{ac} = 0.098$  eV. Температурный коэффициент электрического сопротивления  $\beta = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$ , однослойной пленки Al, установленный путем расчета  $\rho$  при температурах 300 и 800 К, равен  $4 \cdot 10^4 \text{K}^{-1}$ . В работе [28] экспериментально изучены электрические свойства тонких алюминиевых пленок с толщиной от 40 до 200 nm, осажденных на стеклянную подложку при температуре 573 К в высоком вакууме. Причем при послойном осаждении пленки поверхности слоев подвергались воздействию кислорода. Экстраполяция функций  $\rho(d)$  и  $\beta(d)$ , где  $d$  — толщина пленки, до толщины, равной одному атомному слою, приводит к значениям  $2.5 \cdot 10^{-4} \Omega\text{m}$  и  $3 \cdot 10^3 \text{K}^{-1}$  соответственно. Отсюда экстраполированные из эксперимента значения электропроводности и энергии активации для электронов проводимости определяются как  $\sigma = 0.4 \cdot 10^4 \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$  и  $E_{ac} = 0.168$  eV. Полученные из эксперимента более низкая электропроводность и более высокая энергия активации электронов объясняются окисдированием и более высокой температурой экспериментального образца, погрешностью экстраполяции, приближенностью вычисления  $\rho$  по формуле (11) и большим температурным шагом при расчете  $\beta$ .

Полученная в нашем МД-эксперименте при  $T = 300$  К полная энергия свободного однолистного графена равна  $-7.02$  eV, что согласуется с квантово-механическим расчетом ( $-6.98$  eV) [29]. Энергия взаимодействия алюминий-графен  $E_{Al-C(\text{graphene})}$  в МД-модели при этой температуре определяется как  $-0.225$  eV. Теория функционала плотности для взаимодействия плоскости Al (111) с графеном дает  $E_{Al-C(\text{graphene})} = -0.185$  eV [21]. Расчитанная через флуктуации кинетической энергии теплоемкость  $c_v$  однослойного графена увеличивается в температурном интервале  $300 \leq T \leq 1300$  К от 19 до 28 J/mol K, что соответствует экспериментальным значениям этой величины (23.74–26.80 J/mol K) [30].

### 3. Результаты расчета

Конфигурации атомов системы II при начальной (300 К) и конечной (3300 К) температурах показаны на рис. 1. Уже при температуре 300 К атомы Al на верхней стороне графенового листа собираются в плоскую рыхлую каплю, не удаляясь от поверхности листа на значительные расстояния. В то же время атомы Al, находящиеся с нижней стороны листа, также группируются, однако здесь есть атомы, удаляющиеся на большие расстояния как в горизонтальном, так и в вертикальном направлениях. Сближение атомов Al по обе стороны листа графена представляется естественным в силу того, что их рыхлая начальная упаковка не соответствовала конденсированному состоянию, в котором должна находиться система при данных условиях. Небольшая часть

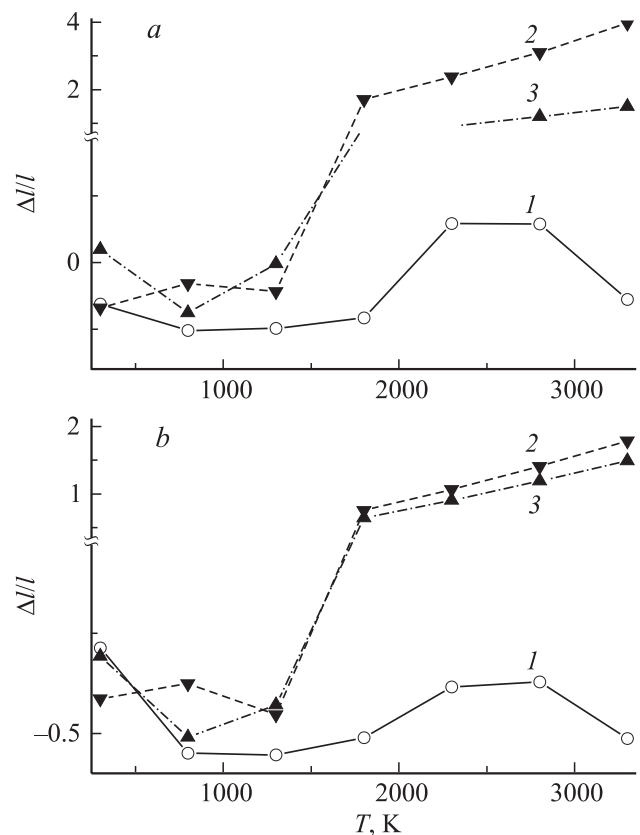


**Рис. 1.** Конфигурации системы „две пленки алюминия на листе графена“, соответствующие температурам: *a* — 300 К, *b* — 3300 К в момент времени 200 ps, координаты представлены в Å.

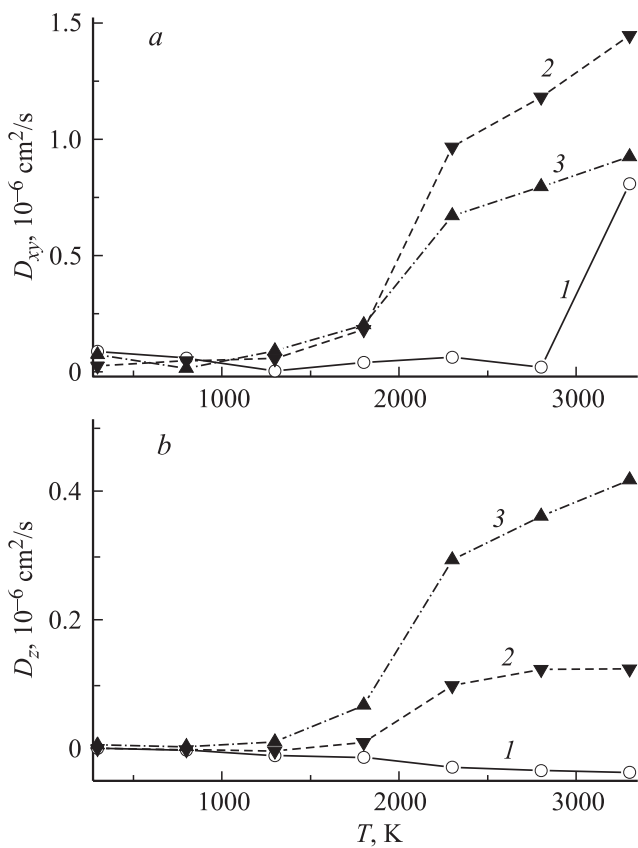
нижних атомов Al огибает лист графена, поднимаясь вверх. Один из таких атомов присоединился к верхней группе атомов Al. Рис. 1, *b* отражает при температуре 3300 К такой же объем пространства, как и рис. 1, *a*. Как можно видеть, здесь в непосредственной окрестности листа графена, не осталось ни одного атома металла. При этой температуре наблюдаются значительные изменения структуры листа графена. В первую очередь разрушаются края листа. Центральная часть листа еще остается плотной, однако гексагональная ячеистая структура в ней уже не проявляется столь явно.

Атомы Al системы II покидают лист графена при температуре 1800 К, в то время как все атомы систе-

мы I остаются в окрестности листа графена даже при температуре 3300 К. Относительное удлинение пленок Al в продольном ( $x$ ) и в поперечном ( $y$ ) направлениях показано на рис. 2. Направление оси  $ox$  соответствует „зигзаг“-направлению графенового листа, а направление оси  $oy$  совпадает с направлением „кресло“. Продольный и поперечный размеры пленок определялись путем усреднения положений атомов соответствующих противоположных краев пленок. В обеих системах вплоть до температуры 1300 К для пленок Al наблюдалось сокращение как продольного, так и поперечного размера (значения  $\Delta l/l$  отрицательные). Исключение составляет только продольный размер нижней пленки системы II при  $T = 300$  К, где  $\Delta l/l > 0$ . Положительные значения  $\Delta l/l$  для пленки Al системы I наблюдаются только при температурах 2300 и 2800 К исключительно в продольном направлении. Таким образом, двухстороннее покрытие листа графена растянутыми монослойными пленками Al приводит к существенному снижению термической устойчивости этих пленок по отношению к соответствующему одностороннему покрытию. Это вызвано сильными отталкивательными взаимодействиями между атомами Al в окрестности  $T = 1800$  К при недостаточно прочном связывании алюминия с графеном.



**Рис. 2.** Относительное удлинение пленок Al: *a* — продольном ( $x$ ), *b* — поперечном ( $y$ ) направлениях для систем: 1 — единственная пленка Al на листе графена, 2 — верхняя, 3 — нижняя пленки Al на листе графена с двухсторонним покрытием.

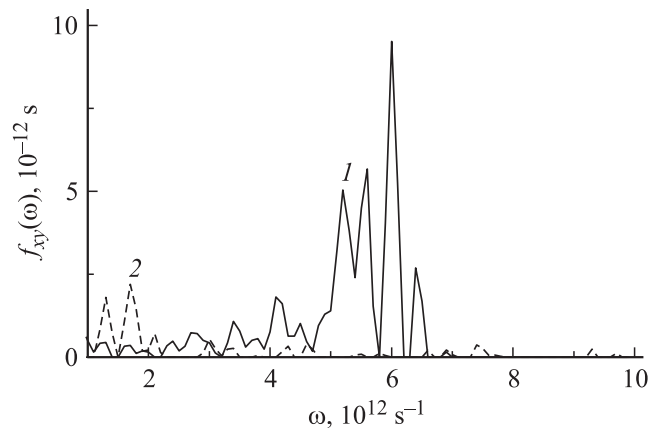


**Рис. 3.** *a* — горизонтальная  $D_{xy}$  и *b* — вертикальная  $D_z$  составляющие коэффициента самодиффузии пленок Al: 1 — единственная пленка Al на листе графена, 2 — верхняя, 3 — нижняя пленки Al на листе графена с двухсторонним покрытием.

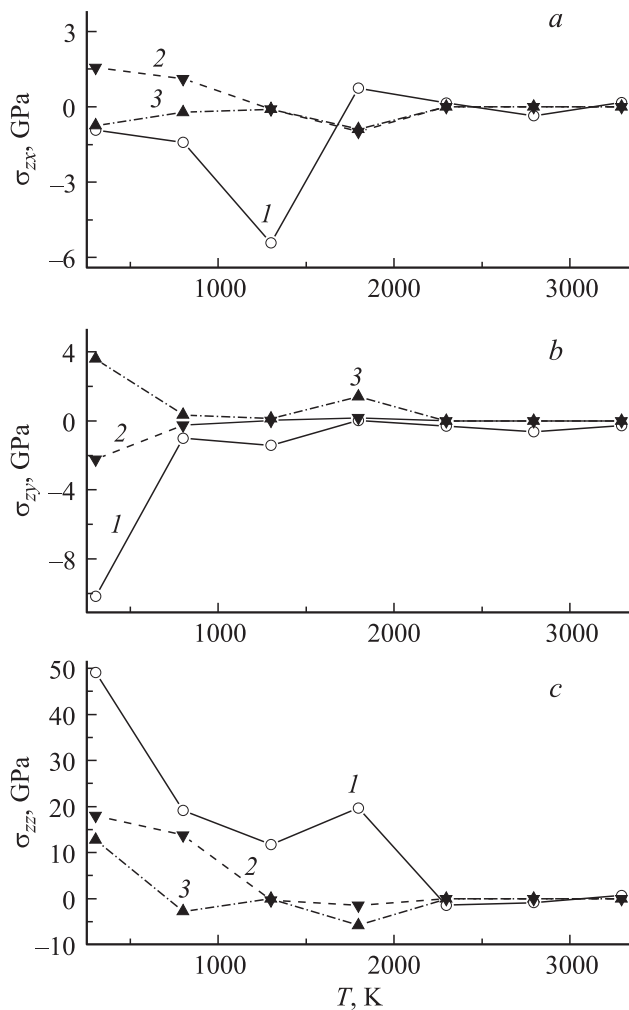
На рис. 3 показаны температурные зависимости горизонтальной  $D_{xy}$  и вертикальной  $D_z$  составляющих коэффициента самодиффузии исследуемых металлических пленок. Для пленки Al, покрывающей лист графена с одной стороны, наблюдается первоначальное снижение величины  $D_{xy}$  вплоть до  $T = 1300$  К, затем зависимость  $D_{xy}(T)$  проходит через небольшой максимум (при  $T = 2300$  К). Наконец, значения  $D_{xy}$  резко возрастают при приближении к температуре 3300 К. Снижение величины  $D_{xy}$  связано с уплотнением атомов Al на подложке. Температура плавления массивного алюминия, полученная в реальном эксперименте, равна 933 К, а его экспериментальная температура кипения соответствует величине 2773 К. Пленка Al переходит в жидкое состояние при  $T = 1300$  К. Большой выбор структур в жидком состоянии приводит к максимуму в зависимости  $D_{xy}(T)$ . Преодолевая температуру 2800 К, пленка Al переходит в состояние, где атомы металла начинают испаряться. В результате компонента  $D_{xy}$  этой пленки существенно увеличивается. Иначе ведет себя величина  $D_{xy}$  для пленок Al, покрывающих лист графена с обеих сторон. Для этих пленок обнаруживается незначительный подъем горизонтальной компоненты  $D_{xy}$  при нагреве от 800 до 1800 К. Резкое увеличение величины  $D_{xy}$  происходит

в области температуры 2300 К, которое сменяется также довольно существенным ростом горизонтальной подвижности при более высоких температурах. Компонента  $D_z$  для системы I уменьшается по мере роста температуры. Это связано с образованием плотной плоской капли Al на поверхности листа графена. Коллективное сцепление атомов Al с поверхностью листа снижает вертикальную составляющую коэффициента самодиффузии. Подобное сцепление существует и для пленок Al в системе II. Однако оно действует только до температуры 1300 К. Притяжение атомов Al, принадлежащих разным пленкам, при высоких температурах приводит к сильным соударениям атомов металла с подложкой, в результате чего атомы Al приобретают большие вертикальные составляющие скорости и компонента  $D_z$  быстро возрастает.

Рассмотрим теперь, каким образом изменяется колебательное движение атомов Al при добавлении к листу графена второй (нижней) пленки металла. Частотные спектры колебаний атомов Al в плоскости  $(xoy)$  пленки системы II при температуре 1300 К приведены на рис. 4. При этой температуре большинство атомов Al в системе II все еще находятся в окрестности листа графена. Частотный спектр атомов Al верхней пленки имеет четыре интенсивных пика, находящихся в частотном диапазоне  $(5.0 \leq \omega \leq 6.5) \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ . При движении от этого интервала в сторону низких частот интенсивность пиков уменьшается. Для нижней пленки, напротив, в выделенном частотном диапазоне интенсивность пиков минимальна. Пики же, локализованные при самых низких частотах ( $1.3 \cdot 10^{12}$  и  $1.7 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ), имеют максимальную интенсивность. Таким образом, разделение небольшого количества алюминия листом графена приводит к тому, что атомы каждой пленки совершают собственные колебания, которые часто не согласованы для верхней и нижней пленки. При определенной температуре хаотические для той и другой пленки колебания атомов углерода в листе графена создают отталкивательный эффект, вследствие чего атомы Al покидают его поверхности.



**Рис. 4.** Спектры индивидуальных колебаний атомов Al в плоскости  $(xoy)$ : 1 — верхней, 2 — нижней пленок при температуре 1300 К.

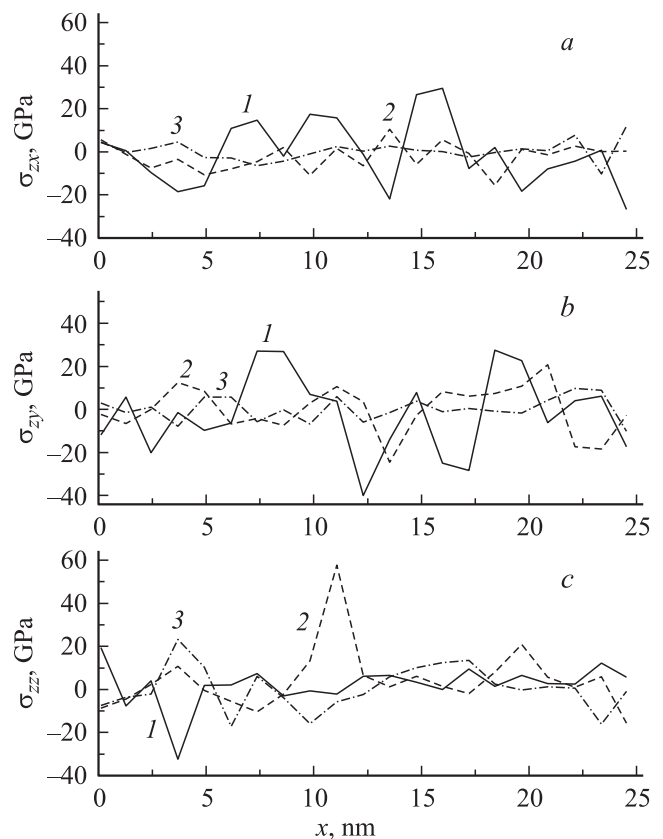


**Рис. 5.** Напряжения  $\sigma_{zx}$  (a),  $\sigma_{zy}$  (b),  $\sigma_{zz}$  (c) в плоскости  $xoy$  металлической пленки для систем: 1 — единственная пленка Al на листе графена, 2 — верхняя, 3 — нижняя пленки Al на листе графена с двухсторонним покрытием.

Температурные изменения напряжений, действующих в плоскости пленок, отражает рис. 5. Наиболее сильные температурные колебания напряжений испытывает пленка Al для системы I. По мере роста температуры напряжения в пленках уменьшаются и в конце концов полностью исчезают. Для пленки Al системы I крайне низкие значения напряжений достигаются при температуре 2300 К, а сама пленка может существовать и при  $T = 3300$  К. Пленки Al для системы II сохраняются на графене до температуры 1300 К, а при  $T = 1800$  К наблюдаются лишь их остатки. Поэтому до температуры 1800 К в этих пленках наблюдаются отличные от нуля напряжения. Напряжения  $\sigma_{zx}$  и  $\sigma_{zy}$ , создаваемые горизонтальными силами в пленках Al, значительно (на порядок и более) могут уступать напряжениям  $\sigma_{zz}$ , задаваемым вертикальными силами вследствие больших сближений атомов C и Al.

Теперь обратим внимание на то, каким образом присутствие металлической пленки отражается на на-

пряженном состоянии графена. При наличии на листе графена одной металлической пленки  $\sigma_{zx}$  напряжения (рис. 6, a) имеют заметно меньший амплитудный размах, чем  $\sigma_{zy}$  напряжения (рис. 6, b). Следовательно, возникающие межатомные силы, действующие в направлении „кресло“, превосходят силы, ориентированные в направлении „зигзаг“. Средняя часть графенового листа в направлении „зигзаг“ имеет большие напряжения, чем края. С ростом температуры амплитуда колебания напряжений уменьшается, при этом размах амплитуды изменения величины  $\sigma_{zy}$  остается большим, чем аналогичная характеристика напряжения  $\sigma_{zx}$ . При температуре 3300 К в целом при движении в  $ox$  направлении напряжения в середине листа становятся даже меньшими, чем на краях. Напряжение  $\sigma_{zz}$ , действующее в плоскости листа графена и обусловленное вертикальными силами, имеет несколько иное температурное поведение, чем напряжения  $\sigma_{zx}$  и  $\sigma_{zy}$ , задаваемые горизонтальными силами (рис. 6, c). Максимальные абсолютные значения напряжения  $\sigma_{zz}$  при  $T = 300$  К реализуются не в средней зоне листа, а на краю при малых значениях  $x$ . При температуре 1300 К в средней области листа появляется высокий пик напряжения  $\sigma_{zz}$ , а более низкие пики напряжений  $\sigma_{zz}$  разместились ближе к краям листа. Высокий пик обусловлен вертикальными перемещениями плотно сгруппированных атомов Al. Вследствие таких



**Рис. 6.** Распределение напряжений  $\sigma_{zx}$  (a),  $\sigma_{zy}$  (b),  $\sigma_{zz}$  (c) в листе графена по рядам атомов C, проходящим вдоль направления „кресло“, при температурах: 1 — 300, 2 — 1300, 3 — 3300 К.

перемещений также резко снижается напряжение  $\sigma_{zx}$  металлической пленки.

Напряжения  $\sigma_{zz}$  в графеновом листе рассасываются при дальнейшем повышении температуры, но даже при 3300 К размах флуктуаций величины  $\sigma_{zz}$  заметно превосходит соответствующие характеристики величин  $\sigma_{zx}$  и  $\sigma_{zy}$  при этой температуре.

## Заключение

Методом молекулярной динамики исследована устойчивость пленок алюминия на листе графена при нагреве на 3000 К. Устойчивость пленок Al на графене зависит от их количества. При одностороннем покрытии листа графена алюминием атомы металла сохраняются на поверхности графена даже при температуре 3300 К, в то время как двухстороннее покрытие приводит к испарению всех атомов Al при температуре 1800 К. Первоначально (до  $T < 1300$  К) атомы Al собираются в плотную плоскую каплю, преимущественно сокращая размер пленки в направлении „кресло“. Коэффициенты самодиффузии атомов Al как горизонтальных, так и вертикального направлений значительно возрастают при  $T > 1800$  К в случае двухстороннего покрытия графена алюминием и сохраняют низкие значения вплоть до температуры 2800 К при одностороннем покрытии. Атомы Al дольше сохраняются на верхней стороне графенового листа, о чем свидетельствует более богатый и интенсивный спектр индивидуальных колебаний атомов в горизонтальных направлениях при  $T = 1300$  К. Первоначальное преимущественное сокращение металлических пленок в направлении „кресло“ обусловлено доминированием межатомных сил этого направления. По этой же причине при  $T = 300$  К абсолютные значения напряжений  $\sigma_{zy}$  в пленках Al превосходят соответствующие характеристики напряжений  $\sigma_{zx}$ . Однако самые большие напряжения в металлических пленках изначально обуславливаются силами вертикальных направлений, которые появляются не только из-за взаимного притяжения атомов Al, принадлежащих разным пленкам, но также вследствие взаимодействия графен-алюминий. О важности этого взаимодействия свидетельствует высокое начальное напряжение  $\sigma_{zz}$  для пленки Al, покрывающей лист графена только с одной стороны. При таком покрытии листа графена основные напряжения от горизонтальных сил приходится на его среднюю часть. Причем величина напряжений, обусловленных силами направления „кресло“ заметно превосходит соответствующую характеристику для направления „зигзаг“. Рост температуры приводит к релаксации напряжений  $\sigma_{zx}$  и  $\sigma_{zy}$ , но напряжения  $\sigma_{zz}$  могут локально усилиться с увеличением температуры вследствие сильного сближения атомов C с атомами Al.

## Список литературы

- [1] Daniel C., Mucklich F. // Appl. Surf. Sci. 2005. Vol. 242. P. 140–146.
- [2] Zakharchenko K.V., Fasolino A., Los J.H., Katsnelson M.I. // J. Phys.: Condens. Matter. 2011. Vol. 23. N 20. P. 202202.
- [3] Geim A.K., Novoselov K.S. // Nature Mater. 2007. Vol. 6. N 3. P. 183–191.
- [4] Balandin A.A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., Lau C.N. // Nano Lett. 2008. Vol. 8. N 3. P. 902–907.
- [5] Seol J.H., Jo I., Moore A.L., Lindsay L., Aitken Z.H., Pettes M.T., Li X., Yao Z., Huang R., Broido D., Mingo N., Ruoff R.S., Shi L. // Science. 2010. Vol. 328. N 5975. P. 213–216.
- [6] Chanchani R., Hall P.M. // IEEE Compon., Hybrids, Manufact. Technol. 1988. Vol. 11. N 3. P. 427–432.
- [7] Lee S.H., Park M., Yoh J.J., Song H., Jang E.Y., Kim Y.H., Kang S., Yoo Y.S. // Appl. Phys. Lett. 2012. Vol. 101. N 24. P. 241909.
- [8] Wang L., Travis J.J., Cavanagh A.S., Liu X., Koenig S.P., Huang P.Y., George S.M., Bunch J.S. // Nano Lett. 2012. Vol. 12. N 7. P. 3706–3710.
- [9] Nam Y., Lindvall N., Sun J., Park Y.W., Yurgens A. // Carbon. 2012. Vol. 50. N 5. P. 1987–1992.
- [10] Hanaoka Y., Hinode K., Takeda K., Kodama D. // Mater. Trans. 2002. Vol. 43. N 7. P. 1621–1623.
- [11] Cheong W.C.D., Zhang L.C. // Nanotechnology 2000. Vol. 11. P. 173–178.
- [12] Kim O. // Mol. Simul. 2005. Vol. 31. P. 115–121.
- [13] Morse P.M. // Phys. Rev. 1929. Vol. 34. N 1. P. 57–64.
- [14] Abell G.C. // Phys. Rev. B. 1985. Vol. 31. N 10. P. 6184–6196.
- [15] Tersoff J. // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37. N 12. P. 6991–6999.
- [16] Tersoff J. // Phys. Rev. Lett. 1988. Vol. 61. N 25. P. 2879–2882.
- [17] Tersoff J. // Phys. Rev. B. 1989. Vol. 39. N 8. P. 5566–5568.
- [18] Stuart S.J., Tutein A.V., Harrison J.A. // J. Chem. Phys. 2000. Vol. 112. N 14. P. 6472–6486.
- [19] Rafii-Tabar H. // Phys. Rep. 2000. Vol. 325. N 6. P. 239–310.
- [20] Fang T.-H., Wu J.-H. // Comp. Mater. Sci. 2008. Vol. 43. P. 785–790.
- [21] Lee W., Jang S., Kim M.J., Myoung J.-M. // Nanotechnology 2008. Vol. 19. N 28. P. 285701.
- [22] Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F., DiNola A., Haak J.R. // J. Chem. Phys. 1984. Vol. 81. N 8. P. 3684–3690.
- [23] Норман Г.Э., Стегайлов В.В. // ЖЭТФ. 2001. Т. 119. № 5. С. 1011–1020.
- [24] Kuksin A.Y., Morozov I.V., Norman G.E., Stegailov V.V., Valuev I.A. // Mol. Simul. 2005. Vol. 31. N 14–15. P. 1005–1017.
- [25] Cole M.W., Cresp V.H., Dresselhaus M.S. // J. Phys.: Condens. Mater. 2010. Vol. 22. P. 33420.
- [26] Sondheimer E.H. // Adv. Phys. 2001. Vol. 50. N 6. P. 499–537.
- [27] Максимов Е.Г., Саврасов Д.Ю., Саврасов С.Ю. // УФН. 1997. Т. 167. № 4. С. 353–376.
- [28] Reicha F.M., El Hiti M.A., Barna P.B. // J. Mater. Sci. 1991. Vol. 26. N 8. P. 2007–2014.
- [29] Давыдов С.Ю. // ФТТ. 2012. Т. 54. Вып. 4. С. 821–827.
- [30] White G.K., Collocott S.J. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1984. Vol. 13. N 4. P. 1251–1257.