

© Э.Д. Курбанова, И.В. Чепкасов, 2012 г.
Институт металлургии УрО РАН
г. Екатеринбург

© В.А. Полухин, 2012 г.
Институт материаловедения и металлургии УрФУ
г. Екатеринбург
kurbellya@mail.ru

АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ ХАРАКТЕРА СВЯЗЕЙ И ПЕРЕКООРДИНАЦИЙ АТОМОВ В ИНТЕРФЕЙСАХ ГРАФЕНА И ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (G/TM:Ni, Cu, Pd) НА ОСНОВЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МД-МОДЕЛИРОВАНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПЕРВОПРИНЦИПНЫХ МНОГОЧАСТИЧНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Исследования интерфейсных структур графен/металл представляют интерес для решения прикладных задач в области оптоэлектроники, учитывая уникальные свойства теплопроводности графеновых субстратов [1]. Особый интерес представляют гетероструктурные материалы с интерфейсами кристаллических плоскостей (111) переходных металлов (TM:Ni, Co, Cu, Pd, Ir) с послойно нанесенными на них графеновыми гексогональными плоскостями. Пассивный слой графена осажденный CVD – методом на поверхностях ТМ защищает нижний слой спин-поляризованных электронов от поверхностной адсорбции и химического окисления. Из анализа результатов квантово-механических расчетов [2] следует, что распределение энергии в профиле интерфейса не может быть описано в рамках простых парных моделей по типу Леннарда-Джонса. Только комбинирование молекулярно динамического (МД) моделирования и первопринципных расчетов с корректной параметризацией многочастичных потенциальных функций, как показывают проведенные нами исследования, дает возможность построить корректную модель интерфейсной гетероструктуры и спрогнозировать свойства материалов и для реальных прототипов, применяемых при разработке функциональных элементов нанoeлектроники с интерфейсами G/TM.

Специально для моделирования нанокластеров и поверхности переходных металлов проведена параметризация результатов, полученных расчетами Саттона и Чена в рамках квантовой теории функционала плотности межатомных взаимодействия с учетом многочастичные эффектов [3]. Этот вариант – «метод погруженного атома» – развит специально для моделирования гетероструктур (включая G/TM) и, прежде

всего, динамики атомов в прилегающих к поверхностям контакта слоях с учетом не только многочастичных взаимодействий, но и эффектов дальнего действия.

В моделируемой МД-методом ячейке графеновый лист контактировал с ГЦК-поверхностями (111) полиэдрических ТМ-нанокластеров с числом атомов от 561 (Ni, Pd) до 3871 (Ni, Cu). Для детального изучения и сравнительного анализа свойств физико-химических свойств моноинтерфейсных гетероструктур графен/переходный металл, связанных с конкретной спецификой металла проведено моделирование формирования интерфейса для систем с никелем и медью, имеющих относительно близкие параметры решетки, но существенно различающиеся энергиями потенциальных ям для профилей энергий связи. При этом характеристики равновесных интерфейсных расстояний в плоскостях (111) поверхностей меди и никеля также не сильно отличаются по значению от постоянной гексагональной решетки графена $a_G = 3^{1/2}a_0 = 0,246$ нм (a_0 – межатомное расстояние С-С в графеновых плоскостях, равное 0,142 нм).

Различие в характере энергий связи для гетероструктур графен/медь и графен/никель определяется спецификой их электронных зонных структур, как следует провести анализ электронных состояний их интерфейсов. Так для графен/медь при межатомных расстояниях $d_{\text{C-Cu}} = 0,2243$ нм уровень Ферми приближен к зонам меди, инициируя электронный перенос от π -зон графенового слоя к зонам металла, в то время как для расстояний $d_{\text{C-Ni}} = 0,326$ нм спаривание состояний p_z орбиталей атомов углерода и d_{z^2} орбиталей атомов меди слабое, и электронный перенос идет из зон металла к таковым в графеновом слое (рис. 1).

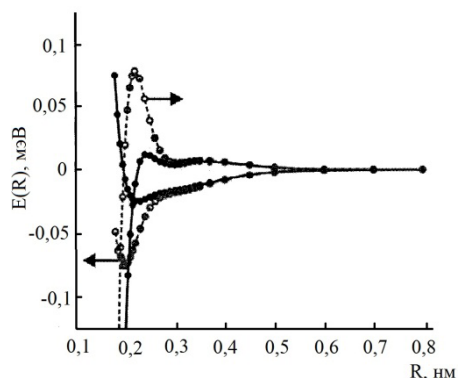


Рис. 1. Зависимость потенциальной энергии $E(R)$ и силы взаимодействия dE/dR в зависимости от расстояния (R) между атомами грани (111) кластера ТМ и графеновой подложки (сплошные линии, соответственно, энергия и сила взаимодействия Cu-C, прерывистая – Ni-C)

При моделировании процесса нагрева нанокластера Cu, синтезированного из высокотемпературной газовой фазы, на кривой

температурной зависимости энергии наблюдается перегиб (рис. 2), что подтверждает структурный переход в кластере. При нагреве энергия атомов повышается до значения достаточного для оптимизации всей структуры кластера. Процесс плавления кластеров, в отличие от плавления макроскопических кристаллов, начинается интенсивной диффузией атомов в вершинах и на ребрах с последующим разрушением фасеточной поверхностной структуры и «растягивается» на значительный температурный интервал (рис. 3). Начало интенсивной миграции атомов из вершин и ребер поверхностной оболочки, появление адатомов, а затем последовательное включение их в диффузионный процесс с флюидизацией оболочек нижних уровней определяется как состояние «квазиплавления», характеризующее сосуществование в кластере жидкоподобных внешних и твердоподобных внутренних атомных конфигураций. Исследование термической эволюции нанокластеров на плоскостях подложек показали существенное изменение температуры начала всех стадий плавления: изомеризации, разрушения фасеточной структуры, квазиплавления, исчезновения оболочечной структуры с противоположно направленными моментами количества движения по слоям.

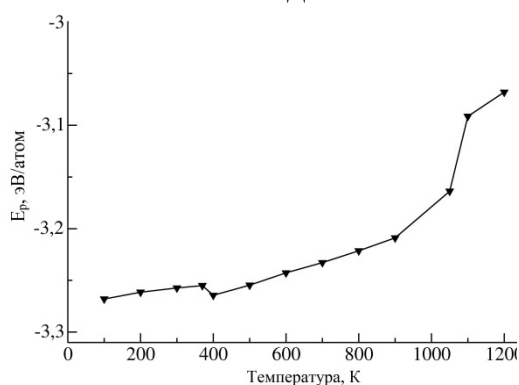


Рис. 2. Зависимость потенциальной энергии на один атом в зависимости от температуры для кластера Cu_{1697}

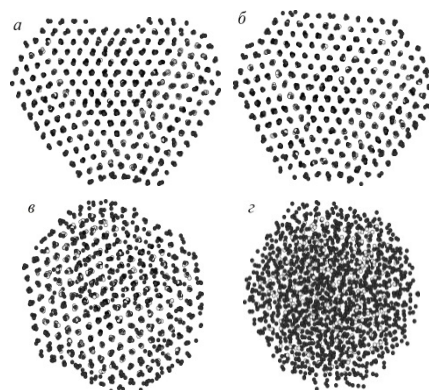


Рис. 3. Динамика плавления кластера Cu_{1697} : а – 700 К; б – 800 К; в – 1000 К; г – 1100 К

В связи с открытием монослойных углеродных и двумерных гетероструктурных Me/G спейсеров-псевдофаз (от нескольких сотен до нескольких тысяч атомов в элементарной ячейке) возник интерес их практического применения в оптоэлектронике, учитывая нулевое значение их запрещенных зон и управляемую проводимость – электронную или дырочную.

В работе показано, что наноразмерные эффекты в кластерах как малых объектах с сильными флуктуациями плотности и при непрерывном перераспределении кинетической и потенциальной энергий начинают проявляться еще до процесса плавления как структурноизомеральные переходы с непрекращающимся процессом взаимотрансформации координат, т. е. изомеризации именно с потерей структурной стабильности, инициированной изомеральной трансформацией ГЦК-кубооктаэдров в икосаэдры.

Список использованных источников

1. *Polukhin V.A., Kurbanova E.D. Galashev A.E.* Russian Metallurgy (Metally). Vol. 2012, № 8. P. 696–704.
2. *Xu Z., Buehler M. J.* Interface structure and mechanics between graphene and metal substrates: a first-principles study. J. Phys.: Condens. Matter 2010. Vol. 22. P. 485301 (1–5).
3. *Sutton A. P.* 1988 The tight-binding bond model J. Phys. C: Solid State Phys. Vol. 21, № 35.