

Е.В. Винокурова, М.С. Жуковский, С.А. Безносюк

**Интеркаляция атомов металлов подгруппы меди под монослой графена на подложках никеля и алюминия***Ключевые слова:* графен, метод Дирака-Хартри-Фока, интеркаляция, подгруппа меди.*Key words:* monolayer of graphite, Dirac-Hartree-Fock method, intercalation, copper family.**Введение**

В последние годы повышенное внимание уделяется изучению нового материала в нанотехнологиях – графена. В 2004 г. опубликована работа в журнале Science [1], где сообщалось о получении графеновых монослоев на подложке окисленного кремния. С появлением практических образцов началось активное изучение свойств монослойной графитовой пленки. Интерес к этому материалу вызван прежде всего областью его применения в микро-, нано- и эмиссионной электронике.

Графен можно вырастить на металлических подложках Ni(111), Pd(100), Pd(111), Mo(110), Re(1010), Ir(111), Pt(111) и их карбидах, т.е. на подложках с разной кристаллогеометрией поверхности [2, с. 1639].

Системы графит–металл представляют большой прикладной интерес в таких областях применения, как гетерогенный катализ, химическое производство, наноэлектроника. Графеновое покрытие можно использовать с целью повышения прочности материалов.

С помощью различных инструментальных методов показано, что образующиеся на металлических подложках слои действительно имеют графеновую структуру. Следует отметить, что структура и свойства графенового слоя зависят от параметров подложки, на которой он выращен. Геометрические параметры подложки могут быть основой для формирования заданной структуры графенового слоя [3].

Созданные посредством интеркаляции под монослой графита тонкие пленки благородных металлов, толщина которых может варьироваться, ограничены, с одной стороны, монослоем графита, а с другой стороны – плоскостью поверхности подложки [4, с. 1300]. Благодаря этому такие системы проявляют ярко выраженные двумерные свойства.

В работе [3] путем инструментальных исследований показана возможность внедрения атомов благородных металлов под монослой графена на подложке никеля.

В ходе нашего исследования осуществлен расчет энергетических и геометрических параметров процесса интеркаляции благородных металлов (Me: Ag, Au, Cu) под слой графена (G) на подложках Ni и Al методом Дирака-Хартри-Фока.

**Методологические аспекты исследования**

Основным методом для реализации расчетов являлся метод Дирака-Хартри-Фока (ДХФ), подробно описанный в работе [5]. Здесь предложен вариант эффективной схемы четырехкомпонентного метода ДХФ для расчета систем, содержащих атомы тяжелых металлов. Для расчетов релятивистских интегралов взяты преимущественно обобщенное сокращенное и сопутствующее координатное разложения. Также предложен вариант расчета гауссовых базисных функций для исследуемых систем.

Полный гамильтониан Дирака-Кулона  $\hat{H}$  для ядер ( $N^{nuc}$ ) и электронов ( $N^{elec}$ ) может быть записан так:

$$\hat{H} = \sum_{\lambda}^{N^{elec}} \hat{h}_D(\lambda) + \sum_{\lambda, \mu}^{N^{elec}} \hat{g}_{\lambda\mu} + \sum_{A(B)}^{N^{elec}} \frac{Z_A Z_B}{|R_A - R_B|}, \quad (1)$$

где первый член  $\hat{h}_D(\lambda)$  – это одноэлектронный дираковский гамильтониан для электрона  $\lambda$ , представляемый как

$$\hat{h}_D(\lambda) = c\alpha \cdot \mathbf{p}_{\lambda} + (\beta - 1)c^2 - V^{nuc}(\lambda); \quad (2)$$

второй член – это оператор электрон-электронного взаимодействия, а следующий член – оператор межъядерного отталкивания, который несет в себе ядерный заряд  $Z_A$  для атома A в координате  $R_A$ ; константа  $c$  – это постоянная скорости света и трехкомпонентный вектор  $\mathbf{p}_{\lambda}$  – это оператор момента.

$$\mathbf{p}_{\lambda} = -i\nabla_{\lambda}. \quad (3)$$

Ядерный потенциал притяжения  $V^{nuc}(\lambda)$  – это сумма потенциалов всех ( $N^{nuc}$ ) ядер

$$V^{nuc}(\lambda) = \sum_A^{N^{nuc}} V_A^{nuc}(r_{\lambda} - R_A). \quad (4)$$

На этом этапе принято, что ядра являются точечными зарядами и электрон-электронное взаимодействие является Кулоновским:

$$V_A^{nuc}(r_{\lambda} - R_A) = -\frac{Z_A}{|r_{\lambda} - R_A|}, \quad g_{\lambda\mu}^{Coulomb} = \frac{1}{|r_{\lambda} - r_{\mu}|}. \quad (5)$$

Решения на собственные уравнения осуществляются с помощью приближения Борна-Оппенгеймера и представлены в виде

$$\hat{H}^{elec}\Psi(r_1, r_2, \dots, r_{N^{elec}}) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, r_{N^{elec}}). \quad (6)$$

Полный электронный гамильтониан  $\hat{H}^{elec}$  получен путем исключения межъядерного отталкивания в формуле (1). Полная электронная волновая функция  $\Psi$  асимметрична результату молекулярных

спиноров, являющихся четырехкомпонентными векторами.

Волновая функция ДХФ  $\Psi$  может быть представлена в виде следующего слэтеровского детерминанта с  $N^{elec}$  одноэлектронных спиноров  $\{\psi_i(r_\lambda), i = 1, \dots, N^{elec}\}$ :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_{N^{elec}}) = (N^{elec}!)^{-1/2} |\psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_{N^{elec}}(r_{N^{elec}})|. \quad (7)$$

Одноэлектронный спинор  $\psi_i(r_\lambda)$  является четырехкомпонентным вектором, компоненты которого – это скалярные волновые функции.

$$\psi_i = \begin{pmatrix} \psi_i^{2L} \\ \psi_i^{2S} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_{1i}^L \\ \psi_{2i}^L \\ \psi_{3i}^S \\ \psi_{4i}^S \end{pmatrix}. \quad (8)$$

Двухкомпонентный вектор  $\psi_i^{2L}$  носит название большого спинора, а  $\psi_i^{2S}$  – малого спинора.

Молекулярные спиноры представлены расширенным базисным набором:

$$\begin{pmatrix} \psi_i^{2L} \\ \psi_i^{2S} \end{pmatrix} = \sum_{\mu} \begin{pmatrix} c_{\mu i}^L & \phi_{\mu i}^{2L} \\ c_{\mu i}^S & \phi_{\mu i}^{2S} \end{pmatrix}, \quad (9)$$

где спинорные базисы  $\phi_{\mu i}^{2L}$  и  $\phi_{\mu i}^{2S}$  являются двухкомпонентными векторами, а пространственные коэффициенты  $c_{\mu}^L$  и  $c_{\mu}^S$  – скалярными переменными.

Спинорные базисы можно представить в виде линейной комбинации атомных орбиталей. Используется двухкомпонентный спинорный базис для получения сжатых сферических гармоник спиноров гауссова типа (*Gaussian-type spinors – GTSs*):

$$\phi_{\mu}^{2L} = \sum_k d_{k\mu}^L \phi_k^{2L}, \quad (10)$$

$$\phi_{\mu}^{2S} = \sum_k d_{k\mu}^S \phi_k^{2S}, \quad (11)$$

где  $\phi_k^{2L}$  и  $\phi_k^{2S}$  – это примитивные сферические гармоники спиноров гауссова типа, включающие в себя полную орбитальную экспоненту;  $d_{k\mu}^L$  и  $d_{k\mu}^S$  – коэффициенты сжатия;  $K$  – степень сжатия.

Форма большого примитивного GTS  $\phi_k^{2L}$ , выбранного для больших спиноров, получается путем аналитического решения одноэлектронного уравнения Дирака. Часто спиноры аналитического решения включают в себя функции слэтеровского типа, представимые функциями гауссова типа для увеличения эффективности компьютерных расчетов. Малые примитивные GTS  $\phi_k^{2S}$  заданы аналитически так, чтобы они удовлетворяли условию динамического равновесия, в отличие от соответствующего большого примитивного GTS  $\phi_k^{2L}$ .

$$\phi_k^{2S} = i(\sigma \cdot p) \phi_k^{2L}. \quad (12)$$

Следовательно, примитивные GTSs  $\phi_k^{2L}$  и  $\phi_k^{2S}$  могут быть записаны как

$$\phi_k^{2L} = \phi_{jm}^{2L a}(r, \theta, \varphi) \quad (13)$$

и

$$\phi_k^{2S} = \phi_{jm}^{2S a}(r, \theta, \varphi). \quad (14)$$

Базисные спиноры могут быть точно определены тремя индексами  $j$ ,  $m$  и  $a$ , которые описываются как  $j = N - 1/2$  или  $N + 1/2$ ,  $m = -j, -j + 1, \dots, j - 1, j$  и  $a = 2(j - N)$ ,  $N$  – квантовое число углового момента.

#### Описание модели эксперимента

В исследовании использовалась модель, предложенная в работе [3, с. 71] и представленная на рисунке 1. В ней интеркаляция одного атома благородного металла изменяет структуру только ближайшего расположенного над ним гексагона углеродных атомов графенового слоя, в то время как другие остаются связанными с поверхностью подложки.

Поверхности кристаллов подложек представляет собой монокристаллическую грань без дефектов. Рассогласование геометрических параметров поверхностных кристаллических решеток данной грани и слоя графита составляет не более 2%.

В работе [6, с. 72] выявлено, что слой графена связывается с поверхностью металла лишь слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Слабая связь графен–металл позволяет чужеродным атомам легко проникать под графеновую пленку. Однако в работе [3, с. 89] предполагается, что связь между подложкой и монослоем графена является сильной ковалентной. В связи с этим разногласием одной из задач было определение характера связи между слоями в системе графен–металл.

В состав системы входит следующее количество атомов: C – 54, Ni – 38, Al – 38, Ag – 38, Au – 38, Cu – 38.

В качестве входных данных для расчета по методу ДХФ задаются координаты атомов, заряды ядер, полное число электронов и базисные функции.

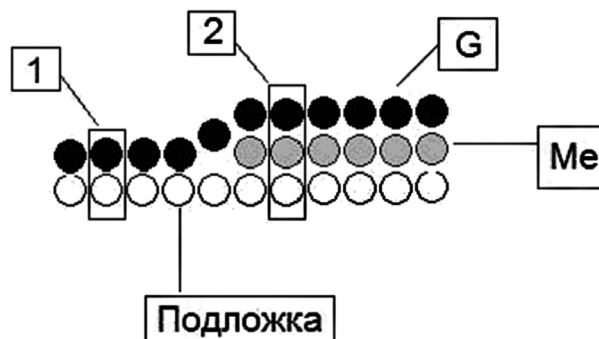


Рис. 1. Модель образования системы G/Me/Ni  
1 – G напрямую связан с подложкой,  
2 – G взаимодействует с подложкой  
через интеркалированный металл [3]

Таблица 1

Расчетные и справочные [7] значения энергий связи в квазидвумерных слоях

	G	Ni	Al	Cu	Ag	Au
Энергия связи E, эВ	-4,9	-2,21	-1,73	-1,97	-1,59	-2,05
Справочное значение энергии связи E, эВ	-	-2,38	-1,78	-2,03	-1,67	-2,29

Таблица 2

Расчетные и справочные [7] значения межатомных расстояний в квазидвумерных слоях

	G	Ni	Al	Cu	Ag	Au
Межатомное расстояние, Å	1,43	2,5	2,47	2,5	2,8	2,6
Справочное значение межатомного расстояния, Å	1,42	2,48	2,47	2,2	2,7	2,5

### Результаты модельных экспериментов

При расчете квазидвумерных слоев, входящих в состав изучаемых систем, были получены значения энергий связи и межатомных расстояний, хорошо согласующиеся с экспериментальными оценками. Результаты представлены в таблицах 1 и 2. Отклонение в сторону уменьшения энергий в сравнении с экспериментальными данными обусловлено увеличением межатомных расстояний.

В процессе покрытия графеном подложек Ni и Al (слой металла был зафиксирован после оптимизации структуры) была выявлена тенденция к увеличению прочности связи в квазидвумерном слое графена.

На рисунке 2 приведено сравнение прочностных свойств слоя в различных системах. В большей степени на увеличение прочности графенового слоя оказывает влияние подложка никеля.

Исходя из результатов квантово-химического расчета, можно заключить, что при интеркаляции атомов металлов под монослой графена в системах G\Ni и G\Al наблюдается уменьшение стабильности графенового слоя по сравнению со случаем непосредственного покрытия им металла. Это объясняется тем, что интеркалят ослабляет связь между подложкой и слоем графена. Также при введении атомов под графеновый монослой происходит релаксация связей итеркалируемого металла. Сравнение полученных данных представлено на рисунках 3 и 4.

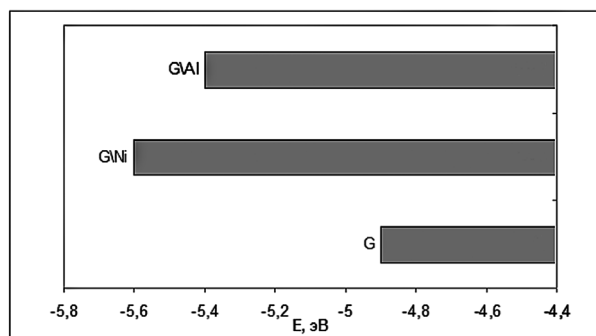


Рис. 2. Изменение энергии связи в квазидвумерном слое графена при нанесении на подложки Ni и Al

В обоих случаях на ослабление связи между слоями никеля и графена в большей степени влияют атомы серебра, в меньшей – атомы золота.

Также наши расчеты показывают наличие супрамолекулярных связей в системе графен–подложка, поскольку полученные энергии связи занимают промежуточное положение между Ван-дер-Ваальсовыми силами и ковалентными связями. Энергия связи C-Me для системы G\Ni составила 0,18эВ, для системы G\Al – 0,09эВ. Межъядерные расстояния между слоями – 2,1Å и 3Å соответственно.

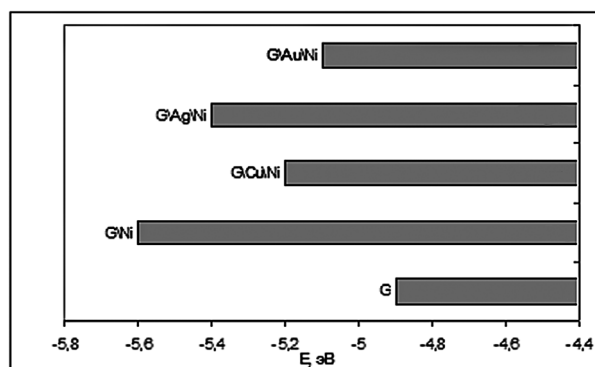


Рис. 3. Изменение энергии связи в квазидвумерном слое графена при интеркаляции атомов подгруппы меди на подложке Ni

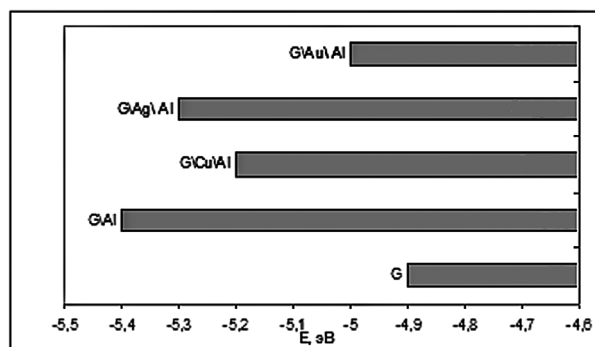


Рис. 4. Изменение энергии связи в квазидвумерном слое графена при интеркаляции атомов подгруппы меди на подложке Al

### Заключение

На основании представленных данных можно сделать следующие выводы:

1) монослой графена, образующийся на поверхности металлов, является устойчивым образованием и сохраняет свои основные геометрические и энергетические параметры;

2) графен, нанесенный на подложку, увеличивает

свои прочностные качества, в отличие от свободно-висящего слоя;

3) наблюдается закономерность в степени влияния металлов подгруппы меди при их интеркаляции на энергию связи в квазидвумерном слое графена;

4) связь между монослоем графена и подложкой носит супрамолекулярный характер.

### Библиографический список

1. Novoselov, K.S. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films / K.S. Novoselov et al. // *Science*. – 2004. – №306.

2. Рутьков, Е.В. Роль краевых атомов графеновых островков на металлах в процессах их зарождения, роста и интеркалирования щелочными металлами / Е.В. Рутьков, Н.Р. Галль // *Физика твердого тела*. – 2009. – Т. 51, вып. 8.

3. Стародубов, А.Г. Интеркаляция благородных металлов под монослой графита на Ni(111) : дис. ... канд. физ.-мат. наук / А.Г. Стародубов. – М., 2003.

4. Стародубов, А.Г. Интеркаляция атомов серебра под монослой графена поверхности Ni(111) / А.Г. Стародубов,

М.А. Медвецкий, А.М. Шикин, В.К. Адамчук // *Физика твердого тела*. – 2004. – Т. 46, вып. 7.

5. Yanai, T. A new computational scheme for the Dirac–Hartree–Fock method employing an efficient integral algorithm / T. Yanai and T. Nakajima // *J. of Chem. Phys.* – 2001. – V. 114, №15.

6. Тонтегоде, А.Я. Интеркалирование атомами двумерной графитовой пленки на металлах / А.Я. Тонтегоде, Е.В. Рутьков // *ЖТФ*. – 1999. – Т. 69, вып. 9.

7. Молекулярные постоянные неорганических соединений : справочник / К.С. Краснов. – Л. : Химия, 1979.