

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

### **Моделирование свойств графена методом функционала плотности Ван-дер-Ваальса для использования в НЭМС устройствах**

*E. V. Vinokurova, S. A. Beznosyuk, M. S. Zhukovsky*

### **Modeling of Graphene Properties by Van-der-Waals Density Functional Method for NEMS Devices Purposes**

Методом функционала плотности Ван-дер-Ваальса рассчитаны энергетические и геометрические характеристики графена при его взаимодействии с атомами переходных, благородных и простых металлов. Выполнено также исследование реакции графенового листа на контакт с различными молекулами.

**Ключевые слова:** графен, метод функционала плотности Ван-дер-Ваальса, НЭМС.

**DOI** 10.14258/izvasu(2013)1.2-29

**Введение.** Материалы и процессы микроэлектроники уже давно используются исследователями для разработки устройств в области микроскопии и микротехнологий. Эти устройства называются микроэлектромеханическими системами. Микроэлектромеханические системы создавались для решения повседневных задач в современных технологиях, таких как автоматическое открытие и закрытие клапанов, регуляция электрического тока или светового потока. Сегодня многие компании выпускают микроэлектромеханические системы устройства для широкого круга потребителей. И теперь современные технологии нуждаются в продвижении на субмикронный уровень исследований, что влечет за собой необходимость фундаментальных исследований в области создания наноэлектромеханических систем.

В течение трех лет после экспериментального получения первых образцов графеновых пленок количество научных исследований в новой области активно росло. В последние годы интенсивно разрабатываются устройства на основе графена в электронике, оптоэлектронике и фотонике. В патентных базах EPODOC и WPI на текущий момент опубликовано несколько тысяч патентных документов, которые связаны с графеном [1]. Графен является одним из наиболее перспективных материалов для разработки наноэлектромеханических систем контроля и управления нанотехнологическими процессами.

Широкое разнообразие физических свойств графена включает в себя высокую подвижность носителей заряда, почти идеальную кристаллическую структуру и аномальный квантовый эффект Холла, что расширя-

The energy and geometric characteristics of graphene, when it interacts with the atoms of transition, noble and elementary metals, were calculated by the Van-der-Waals DF method. Study on the reaction of graphene sheet on contact with various molecular structures was also performed.

**Key words:** graphene, Van-der-Waals DF method, NEMS.

ет границы применения графена в качестве базового материала для спинтроники, транспорта переменного тока и термоэлектроники [2]. Помимо этого, руководствуясь такими свойствами графена, как жесткость и легкость, а также характером поведения электронов в условиях стрессовых воздействий, выявление характера взаимосвязи между механическими и электронными свойствами графена стало еще одним направлением исследований. Вышеуказанные функции являются необходимым условием для создания недорогих высокоэффективных наноэлектромеханических систем устройств.

Наноэлектромеханические системы вызывают интерес как технической, так и научной отраслей. Наноэлектромеханические системы, как и микроэлектромеханические, работают, главным образом, в резонансных режимах на субмикронном уровне.

Производство микроэлектромеханических систем начинается с полупроводниковой гетероструктуры, состоящей из чувствительного элемента (вверху), контактной основы (в центре) и слоя подложки (снизу). Затем производится первая стадия травления шаблона с помощью литографии электронным пучком. Затем шаблон переносится в контактную основу с помощью анизотропного травления. Наконец, контактный слой под структурой удаляется с помощью селективного травления. Структуры могут быть металлизированы как после, так и во время процесса в зависимости от конкретных требований измерений.

Таким образом, важным условием характеристики подобного типа устройств является выявление характера влияния контактирующего металла со структурой чувствительного элемента — графена.

**Описание модели и обоснование метода расчетов.** Ранее в исследовании вышеотмеченной задачи нами использовалась модель системы металл–графен, представленная на рисунке 1. В ней изучалось взаимодействие графенового слоя (G) с подложкой металла (111). Поверхность кристаллов подложек представляет собой монокристаллическую грань, с отсутствием дефектов. Рассогласование геометрических параметров поверхностных кристаллических решеток данной грани и слоя графита составляет не более 2%.

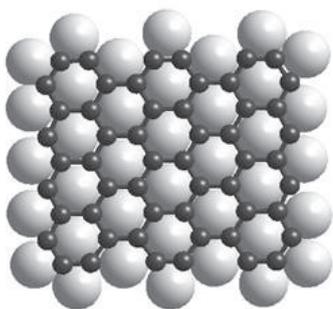


Рис. 1. Модель посадки монослоя графена (G — темный) на поверхность подложки металла (Me — светлый)

На основе этой модели в предыдущей нашей работе [3] в качестве метода расчета использовался метод Дирака-Хартри-Фока (DHF) [4], позволивший учитывать релятивистские эффекты в полученных структурах, включающих атомы тяжелых металлов. Было выявлено, что нанесение монослоя графена на подложку металла приводит к увеличению прочности графенового слоя, в отличие от свободнолежащего графена, и соответственно поверхности металла. Монослой графена, образующийся на поверхности металлов, является устойчивым образованием и сохраняет свои основные геометрические и энергетические параметры при нанесении на подложку.

В работе [3] сделан вывод, что изменение прочностных свойств графена происходит за счет перераспределения электронной плотности между слоями подложки и графена и уменьшения межатомных расстояний в монослое.

Также было выявлено, что в случае системы G\Ni связь с подложкой составила 0,18 эВ (связь C — Ni), в случае системы G\Al — 0,09 эВ (связь C — Al). В обоих случаях наблюдаемый характер контактной связи является супрамолекулярным.

В данной работе для исследования устойчивости и отклика графена на атомы металлов вместо метода Хартри-Фока с релятивистскими поправками использован метод функционала плотности с дополнительным учетом Ван-дер-Ваальсовского вклада в энергию взаимодействия [5, 6]. В ходе нашего исследования был осуществлен расчет энергетических и геометри-

ческих параметров взаимодействия металлов подложки (Me: Co, Ag, Au, Cu, Ni, Al) со слоем графена (G).

В теории функционала плотности для расчета взаимодействий широко используются локальные и нелокальные функционалы плотности, что, как правило, обеспечивает точное описание металлической, ковалентной и ионной химических связей. С другой стороны, методы локального функционала плотности (LDA) не подходят для описания нелокальных дисперсионных взаимодействий, в частности сил Ван-дер-Ваальса, которые являются значимыми в слабосвязанных материалах, таких как графит, молекулярные кристаллы и многие органические соединения. Поэтому в случае гетерогенной металл-графеновой системы метод LDA в целом не может считаться надежным приближением. Следовательно, метод функционала плотности в данном случае явно требует введения новых функционалов, учитывающих специфику межмолекулярного физического взаимодействия. В 2004 г. для изучения природы связи G — Me группой ученых [5] был разработан метод функционала плотности Ван-дер-Ваальса, явно включающий нелокальные дисперсионные взаимодействия. Данный метод применялся с высокой эффективностью для различных гетерогенных структур (полимеры, ДНК), в то время как стандартные функционалы оказывались неточными.

В классическом варианте метода функционала плотности (DFT) плотность электронов  $n(\mathbf{r})$  является основополагающей величиной и энергия функционала представляется в виде [7]:

$$E_n[n] = T_s[n] + V_{ee}[n] + V_{ion}[n] + E_{xc}[n], \quad (1)$$

где  $T_s[n]$  — функционал кинетической энергии невзаимодействующих электронов;  $V_{ee}[n]$  — энергия кулоновского взаимодействия электронов;  $V_{ion}[n]$  — энергия взаимодействия между ядрами и электронами;  $E_{xc}[n]$  — функционал обменно-корреляционной энергии.

Суть методов различных приближений заключается в особенностях расчета последнего слагаемого — обменно-корреляционной энергии.

В методе LDA обменно-корреляционную функцию можно представить в виде:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[n(r)]n(r)dr, \quad (2)$$

где  $\varepsilon_{xc}^{LDA}$  — обменно-корреляционная энергия частицы для однородного электронного газа.

В методе Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) обменно-корреляционную функцию можно представить в виде [8]:

$$E_{xc}^{PBE} = \int d^3r m(r) \varepsilon_{xc}^{PBE}(r_s(r), s(r), \xi(r)), \quad (3)$$

где обменно-корреляционная энергия  $\varepsilon_{xc}^{PBE}$  явно зависит от поляризации спина  $\xi(r)$ , градиента плотности  $s(r)$  и электронного радиуса Вигнера-Зейтца  $r_s(r)$ .

В приближении функционала плотности Ван-дер-Ваальса (vdW-DF) обменно-корреляционная энергия представляется следующим образом [5, 6]:

$$E_{xc}^{vdW-DF} = E_x^{PBE} + E_c^{LDA} + E_c^{nl}, \quad (4)$$

где первое слагаемое — обменная энергия, полученная с помощью функционала PBE, второе слагаемое — энергия корреляции в приближение LDA и третье слагаемое — нелинейная корректирующая функция.

Нелинейная корректирующая функция рассчитывается по формуле:

$$E_c^{nl} = \frac{1}{2} \iint n(r_1)n(r_2)\varphi(q_1q_2r_{12})dr_1dr_2. \quad (5)$$

Здесь  $\varphi$  представляет собой ядерную функцию.

Энергии связи атомов углерода и межатомные расстояния C–Me для случая монослоя графена на поверхности металлов

Метод	Параметр	Co	Ni	Ag	Au	Cu	Al
		d, (Å)	3,7	3,5	3,95	3,97	3,98
vdW-DF	Eb, (meV)	31	27	23	37	38	34
vdW-DF [6]	d, (Å)	3,4	3,5	3,55	3,57	3,58	3,93
	Eb, (meV)	30	37	33	38	38	35
LDA	d, (Å)	2,38	2,38	3,62	3,65	3,51	3,76
	Eb, (meV)	178	126	48	34	38	28

Полученные методом vdW-DF результаты показывают незначительное отклонение расстояния между атомами углерода и металла в случаях всех анализируемых систем. Некоторые данные также хорошо согласуются со значениями расстояний углерод–металл (C–Me), полученными нами в работе [3]. Например, межъядерное расстояние C–Ni составило 2,5Å (согласуется с результатами расчета LDA), C–Al — соответственно 3,45Å (согласуется с результатами расчета vdW-DF). В случае C–Ni метод Дирака–Хартри–Фока (DHF) демонстрирует несколько более прочный характер связи, который следует отнести к супрамолекулярному, нежели метод vdW-DF (разница составляет 0,15 эВ). В случае C–Al мы наблюдаем более точное совпадение межатомного расстояния. Однако и в данном случае DHF демонстрирует более прочную связь, чем метод vdW-DF (разница составляет 0,05 эВ).

Также полученные данные показывают значительные различия в значениях энергий C–Me для систем с атомами Co и Ni в методах LDA и vdW-DF. Для системы C–Ni метод LDA и DHF согласуются в большей степени (разница составляет 0,002 эВ). Остальные значения энергий хорошо согласуются в методах LDA и vdW-DF.

Таким образом, исследуемую группу систем следует разделить на две группы:

— согласующиеся значения методов LDA и vdW-DF (Au, Ag, Cu, Al) — слабосвязанные системы;

— несогласующиеся значения методов LDA и vdW-DF (Co, Ni): слабосвязанные по vdW-DF и сильносвязанные по LDA.

С целью более глубокого анализа полученных результатов подробнее рассмотрим систему G–Ni. При расчете шаг составлял 0,2Å. На рисунке 2 показаны кривые энергии связи для графена на поверхности Ni, рассчитанные с помощью методов приближения локальной плотности, функционала плотности Ван-дер-Ваальса и функционала PBE. Расчет системы методом PBE не выявил связи между атомами графена и подложкой Ni. В то же время в методе LDA на шаге в 2Å мы наблюдаем глубокий минимум относительно остальных методов расчета. Кривая vdW-DF на расстоянии более 3Å занимает положение между методами PBE и LDA и имеет минимум энергии на расстоянии 3,5Å.

Полученные нами данные, представленные на рисунке 3, незначительно отличаются от исследований, проведенных тем же методом с теми же металлами в работе [6].

В то же время некоторые экспериментальные данные [10] показывают для Co более короткие длины связи, изменяющиеся в интервале от 1,5 до 2,2Å.

Соответственно, связь в данном случае будет более прочной, что согласуется с методом LDA и DHF.

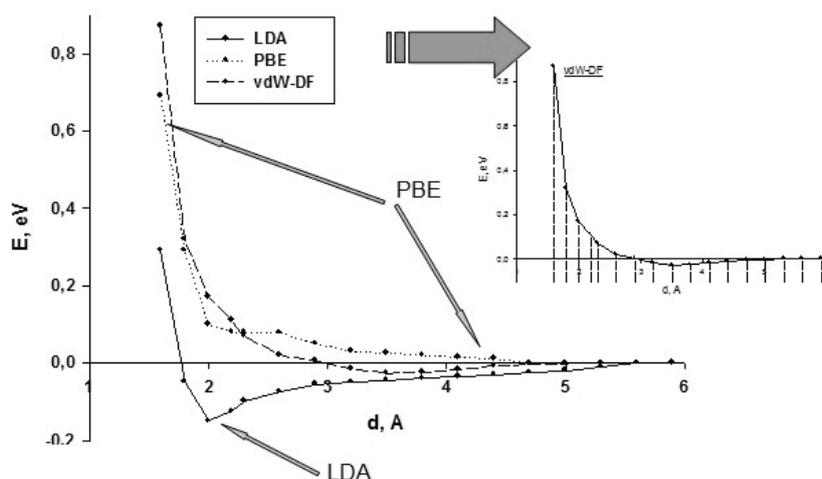


Рис. 2. Изменение энергии связи в системе G/Ni

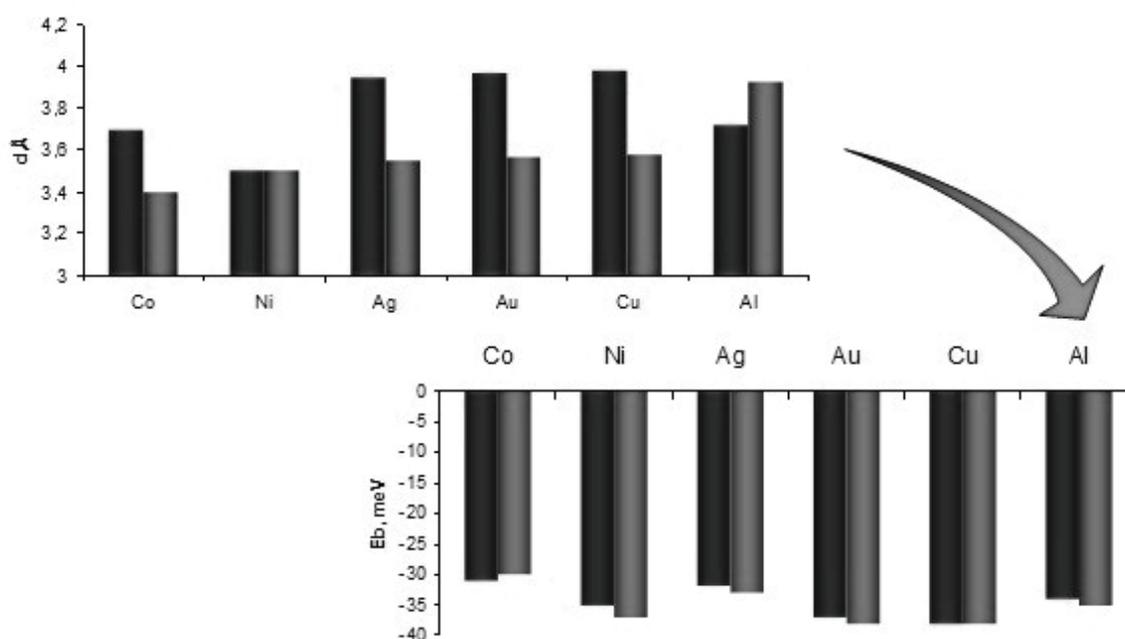


Рис. 3. Межатомные расстояния и энергии связи между слоем графена и подложкой (темный цвет — рассчитанные параметры, светлый цвет — данные [7])

Поскольку метод функционала плотности Ван-дер-Ваальса показывает согласующиеся по размерности энергии связи для всех металлов, то можно говорить о применимости рассматриваемого метода к изучению свойств квазидвумерных слоев графена с целью создания НЭМС устройств. Также подобные теоретические расчеты дают возможность получения данных на больших дистанциях, чем в эксперименте.

Однако ввиду полученных разногласий по применяемым методам требуют дополнительного рассмотрения системы графен–никель, графен–кобальт и аналогичные им системы с другими металлами.

Судя по проведенному расчету в эксперименте, были зафиксированы лишь соединения с химическим типом прочно короткой связи (в пределах  $2\text{Å}$ ). Для фиксации слабосвязанных комплексов атомов металлов с графеном, по-видимому, потребуется увеличение чувствительности используемого оборудования.

**Заключение.** Недавние экспериментальные исследования свойств мембран на основе графена продемонстрировали высокие показатели их качества. Однако реализация практических экспериментов по-прежнему сталкивается с рядом трудностей, которые необходимо преодолеть, чтобы достичь полного контроля и развития наноэлектромеханических систем техно-

логий на основе графена. Одной из задач в данной области можно назвать выявление характера воздействия внешних сил на графеновые листы, поскольку их реакции в большой степени зависят от окружающей среды. Решение данной задачи затруднительно в рамках

лишь практических экспериментальных исследований и требует привлечения теоретических модельных расчетов, которые могут внести существенный вклад в понимание электромеханических реакций графеновых устройств в различных условиях.

### Библиографический список

1. Graphene // Intellectual Property Office [Электронный ресурс]. — URL: <http://www.ipo.gov.uk/informatic-graphene.pdf>.
2. Морозов С. В. Электронные свойства графена и других двумерных кристаллов: дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Рязань, 2011.
3. Винокурова Е. В., Жуковский М. С., Безносюк С. А. Интеркаляция атомов металлов подгруппы меди под монослой графена на подложках никеля и алюминия // Известия АлтГУ. Сер.: Химия. — 2009. — № 3.
4. Yanai T., Nakajima T. A new computational scheme for the Dirac — Hartree — Fock method employing an efficient integral algorithm // J. of Chem. Phys. — 2001. — V. 114, № 15.
5. Dion M., Rydberg H., Schröder E., Langreth D. C., Lundqvist B. I. Van der Waals Density Functional for General Geometries // Physical review Letter. — 2004. — V. 92.
6. Vanin M., Mortensen J. J., Kelkkanen A. K. Graphene on metals: A van der Waals density functional study // Physical review. — 2010. — В 81.081408.
7. Kohn W., Sham L. J. Self Consistent equations including exchange and correlation effects // Physical review Letter. — 1965. — V. 140.
8. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Physical review Letter. — 1996. — V. 77.
9. Zhang Y. K., Yang W. T. Comment on «Generalized Gradient Approximation Made Simple» // Physical review Letter. — 1998. — V. 80.
10. Eom D., Prezzi D. et al. Structure and Electronic Properties of Graphene Nanoislands on Co (0001) // Nano Letters. — 2009. — № 9.