

PACS numbers: 02.70.Ns, 61.43.Bn, 61.46.-w, 61.48.Gh, 68.35.B-, 68.65.Pq

Структурна трансформація поверхневих шарів Fe, індукована наявністю графену

С. І. Конорев, С. І. Сидоренко, С. М. Волошко, В. Гонг*

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»,
кафедра фізики металів,
просп. Перемоги, 37,
03056 Київ, Україна
**Університет Хуейджоу,*
Лабораторія функціональних матеріалів електроніки,
46 Янда Роад, Хуейджоу,
516007 Гуандун, Китай

Методом молекулярної динаміки з використанням програмного забезпечення LAMMPS досліджено процеси релаксації та реконструкції поверхневих шарів Fe (001), (011), (111) до та після нанесення графену для двох температур — 300 і 400 К. Варіювався також кут спряження кристалічних ґратниць графену та Fe. Досліджено 12 модельних систем, для яких розраховувались: повна, кінетична та потенціальна енергії системи; зміна міжплощинних відстаней вздовж напрямку нормалі до поверхні (релаксація) відносно незбуреного стану (об'єм); розподіли атомів Заліза та Вуглецю вздовж нормалі до поверхні; пошарові функції радіального розподілу атомів С та Fe. Позиції атомів С та Fe, а також характер утвореного поверхневого рельєфу для різних систем Fe/графен, візуалізовано за допомо-

Corresponding author: Sergiy Igorovych Konorev
E-mail: konorev@kpm.kpi.ua

National Technical University of Ukraine
‘Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute’, Metals Physic Department,
37 Peremohy Ave., UA-03056 Kyiv, Ukraine
**Huizhou University, Laboratory of Electronic Functional Materials,*
46 Yanda Road, 516007 Huizhou, Guangdong, P.R. China

Citation: S. I. Konorev, S. I. Sydorenko, S. M. Voloshko, and W. Gong, Structure Transformation of the Fe Sub-Surface Layers Induced by the Presence of Graphene, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 42, No. 5: 669–694 (2020) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.42.05.0669](https://doi.org/10.15407/mfint.42.05.0669).

гою 2D-мап атомного розподілу.

Ключові слова: молекулярна динаміка, графен на поверхні заліза, структурна релаксація, структурна реконструкція, вільна поверхня.

Relaxation and reconstruction processes of Fe (001), (011), (111) surface layers before and after graphene layer introduction are investigated by molecular dynamics simulation using LAMMPS software for two temperatures of 300 and 400 K. Orientation angle between graphene and Fe crystal lattices is also varied. The 12 model systems are investigated providing calculation of the next characteristics: total, kinetic and potential energies; modification of interplanar spacing in normal direction to the surface (relaxation) in relevance to the surface of undisturbed state (bulk); distributions of Fe and C atoms along the surface normal; layered radial distribution functions of Fe and C atoms. Positions of Fe and C atoms as well as character of formed surface relief of different Fe/graphene systems are visualized using 2D-map atoms distribution.

Key words: molecular dynamics, graphene on Fe surface, structural relaxation, structural reconstruction, free surface.

Методом молекулярної динаміки з використанням програмного забезпечення LAMMPS дослідовані процеси релаксації і реконструкції поверхневих слоїв Fe (001), (011), (111) до і після нанесення графена для двох температур — 300 і 400 К. Варіювався також кут сопряжения кристаллических решёток графена і Fe. Дослідовано 12 модельних систем, для яких розраховувались: повна, кінетична і потенціальна енергії системи; зміщення міжплоскостних відстаней вздовж напрямку нормалі до поверхні (релаксація) відносно незворушеного стану (об'єм); розподіли атомів заліза і вуглецю вздовж нормалі до поверхні; послідовні функції радіального розподілу атомів C і Fe. Позиції атомів C і Fe, а також характер сформованого поверхневого рельєфу для різних систем Fe/графен, візуалізовані за допомогою 2D-карт атомного розподілу.

Ключевые слова: молекулярная динамика, графен на поверхности железа, структурная релаксация, структурная реконструкция, свободная поверхность.

(Отримано 20 жовтня 2019 р.; остаточн. варіант — 24 квітня 2020 р.)

1. ВСТУП

Графен (або моноатомний шар Вуглецю) характеризується унікальним комплексом механічних, електричних, оптичних та інших властивостей [1], що дозволяє вважати його перспективним матеріалом для виготовлення пристроїв наноелектроніки.

Отримання графену на металевих поверхнях відбувається відносно легше ніж, наприклад, на напівпровідникових і тому має ши-

роке розповсюдження. В роботах [2, 3] представлено дешевий спосіб отримання графену на поверхні полікристалічного Ni відносно великих розмірів (cm^2) та результати досліджень його структурних та електричних характеристик, а в [4, 5] у якості металевої підкладки при нанесенні графенової плівки використано полікристалічну мідь.

Найбільш дослідженими є графенові шари на Pt (111), Ir (111), Ru (0001) та Ni (111) [6], оскільки ці грані мають найбільше узгодження параметрів кристалічної ґратниці з графеном і виконуються умови епітаксійного росту.

Експериментальні дослідження методом сканувальної трансмісійної мікроскопії [7] демонструють виникнення певного рельєфу поверхні при нанесенні графену на атомарно чисті поверхні Ni (111), Ir (111) та Rh (111), що свідчить про структурні перетворення в шарі графену, а можливо й у приповерхневому шарі металу. Методом низькоенергетичної спектроскопії повного струму в роботі [8] досліджено поверхневу сегрегацію Вуглецю на атомно-чистій поверхні Mo (110).

Не менший інтерес становить теоретичний опис структурних змін в системах метал/графен. Наприклад в [9] досліджено термічну стабільність трьох типів площин (111), (100) та розтягнутої (111) площини плівки Si на графені. Визначено, що горизонтальна рухливість атомів Si у плівці знижується, а вертикальна рухливість збільшується зі зростанням температури. Аналогічні розрахунки виконано для площини (111) Ni [10] та плівки Hg [11].

Явище багат шарової релаксації поверхні перехідних [11] металів є достатньо відомим і підтверджується достовірними експериментальними даними, одержаними методами дифракції повільних електронів і резерфордівського оберненого розсіювання [12] та комп'ютерними розрахунками [13]. Це обумовлює постановку задач теоретичного опису такого роду структурних змін, індукованих нанесенням графену.

У даній роботі така задача розв'язується на прикладі системи Fe/графен з використанням методу молекулярної динаміки. Метою є моделювання процесу релаксації та реконструкції поверхневих шарів Fe з врахуванням кристалографічної орієнтації його поверхні — (001), (011), (111) — до та після нанесення графену. Варіюється кут спряження кристалічних ґратниць графену та Fe.

Розрахунки енергії системи виконано для двох температур: 300 і 400 К. Зміни міжплощинних відстаней вздовж напрямку нормалі до поверхні відносно незбуреного стану (об'єм) аналізуються в залежності від щільності пакування різних граней Fe. Для чистого Fe порівняння одержаних результатів проводиться з даними робіт [14–16], в яких спостерігалось явище поверхневої релаксації одного або декількох шарів Заліза.

На відміну від інших, дана робота присвячена дослідженню

структурних змін на декількох гранях «неідеальної» поверхні металу при нанесенні графену.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА/ТЕОРЕТИЧНА МЕТОДИКА

Моделювання виконано методом класичної молекулярної динаміки за допомогою програмного забезпечення LAMMPS [17] із використанням потенціалу Fe–C [18].

Для перевірки придатності потенціалу [18] обраховувались рівноважні параметри ґратниць та коефіцієнти лінійного теплового розширення (КЛТР) (табл. 1).

Рівноважні параметри ґратниці розраховувались за стандартною методикою, суть якої полягає в знаходженні таких параметрів ґратниці ідеальної системи (тобто бездефектної, з періодичними умовами в усіх напрямках), за яких компоненти тензора напружень всієї системи в середньому за часом моделювання приймають нульові значення. Ці значення для об'ємного заліза (3D) і плівки графену (2D) для температур 300 та 400 К представлені в табл. 1.

Слід відмітити, що значення КЛТР графену розраховувалось за зміною періоду ґратниці, і той факт, що плівці графену у вільному стані притаманний певний періодичний рельєф, не враховувався. Величина КЛТР графену за даними різних джерел коливається від $-7,6 \cdot 10^{-6}$ 1/К до $6,5 \cdot 10^{-6}$ 1/К. Але у нашому випадку навіть за такої розбіжності значень КЛТР похибка розрахунків не перевищує 0,01% за умови збільшення температури від 300 до 400 К.

Максимальна можлива похибка при визначенні структурних параметрів не більша за 0,5% відносно літературних даних, що доводить доцільність застосування обраного потенціалу.

Досліджувалось 12 модельних систем (табл. 2), для кожної з яких в залежності від щільності пакування різних граней Fe і тем-

ТАБЛИЦЯ 1. Порівняння змодельованих параметрів із стандартними даними.

TABLE 1. Comparison between simulated parameters and standard data.

Матеріал	Температура T , К	Крок за часом dt , с	Період ґратниці a_0 , Å		КЛТР, К ⁻¹	
			Розрахунок	Табличні дані	Розрахунок	Табличні дані
Залізо	300	$4 \cdot 10^{-15}$	2,8638	2,8665	$7,1 \cdot 10^{-6}$	$7,12 \cdot 10^{-6}$
	400		2,8645			
Графен	300	$2 \cdot 10^{-15}$	1,4523	1,42	$9,5 \cdot 10^{-6}$	
	400		1,4529			

ператури (300 та 400 К) розраховувались:

- повна, кінетична та потенціальна енергії системи;
- зміна міжплощинних відстаней вздовж напрямку нормалі до поверхні відносно незбуреного стану (об'єм);
- розподіл атомів Заліза та Вуглецю вздовж напрямку нормалі до поверхні;
- пошарова функція радіального розподілу атомів.

Для визначення внеску, індукованого нанесенням графену, аналогічні розрахунки проведено для чистого заліза. Функція радіального розподілу визначалась також для вільного графену.

Попереднє моделювання показало, що наявність вільної поверхні стає джерелом значних напружень у залізі, які розповсюджуються на відстань до п'яти періодів ґратниці. Тому для моделювання було обрано систему, яка являє собою: моношар графену/5 періодів «активного» заліза/2 періоди «замороженого» заліза (рис. 1). По осях X та Y задавалися періодичні граничні умови. Кількість періодів для заліза та графену підбиралася з міркувань мінімальної різниці між їх розмірами (табл. 3). Вздовж осі Z — фіксовані границі з вільним простором з боку поверхні заліза і графену. Періоди «замороженого» заліза були додані для запобігання виникненню другої вільної поверхні, їх кількість була обрана у відповідності до радіусу енергії обрізання, який для заліза дорівнює 2 періодам.

ТАБЛИЦЯ 2. Характеристика модельних систем Fe/графен.

TABLE 2. Characteristics of simulated Fe/graphene systems.

Модель	Орієнтація кристалу заліза (поверхня паралельна площині XY)			Температура, К
	Вісь X	Вісь Y	Вісь Z	
1	100	010	001	300
2	110	–110	001	300
3	100	01–1	011	300
4	11–1	–21–1	011	300
5	01–1	–211	111	300
6	–211	0–11	111	300
7	100	010	001	400
8	110	–110	001	400
9	100	01–1	011	400
10	11–1	–21–1	011	400
11	01–1	–211	111	400
12	–211	0–11	111	400

При виконанні розрахунків на початковому етапі визначався оптимальний часовий інтервал моделювання (крок за часом, dt) за стандартною методикою — обчислювалася повна енергія системи при поступовому збільшенні кроку за часом, оптимальним вважався найбільший крок, за якого значення енергії залишалося незмінним. Оскільки найбільшу рухливість мають атоми Вуглецю, то для моделювання системи Fe/графен був обраний крок за часом для Вуглецю ($2 \cdot 10^{-15}$ с).

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Поверхнева релаксація граней (001), (011), (111) Fe після нанесення графену

Під поверхневою релаксацією розуміється модифікація (перебудова) приповерхневих шарів кристалу, за якої їх атомна структура залишається аналогічною відповідним атомним площинам в об'ємі, але відстань між цими площинами або їх взаємне положення змінюються. У більшості випадків має місце зменшення першої міжплощинної відстані; для більш глибоких шарів відхилення від об'ємного значення міжплощинної відстані зменшується з глибиною і має осцилюючий характер [19].

Результати моделювання багатшарової релаксації різних граней Fe за температур 300 та 400 К, індукованої нанесенням плівки

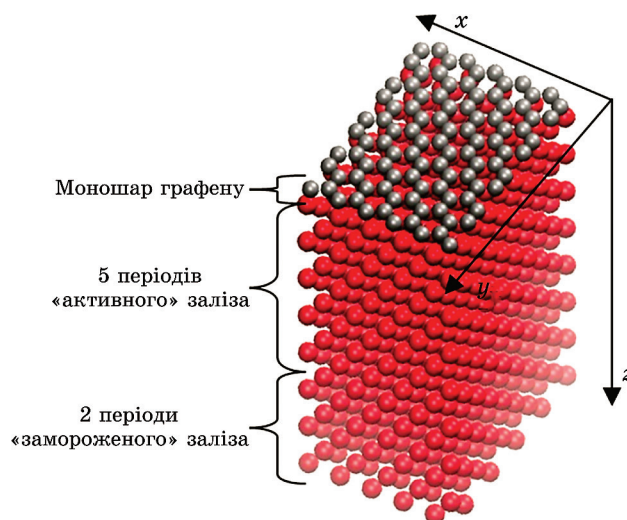


Рис. 1. Комірка, що моделювалася методом молекулярної динаміки.

Fig. 1. Cell simulated by molecular dynamics approach.

графену, представлені в порядку зменшення щільності їх пакування — (011), (001), (111).

Найбільш щільно спакованою площиною в ОЦК-ґратниці є площина (011). Для Fe щільність пакування цієї грані за кімнатної температури становить $1,729 \cdot 10^{-19}$ атом/м². Для зручності будемо використовувати щільність пакування площин відносно площини (011). Таким чином, для площини (011) ця величина буде дорівнювати 1, для площини (001) — 0,707, а для площини (111) — 0,409.

Fe (011). Рівноважні значення міжплощинних відстаней для грані (011) в об'ємі складають для 300 К — $d_v^{300} = 2,0251 \pm 0,0001$ Å, для 400 К — $d_v^{400} = 2,0256 \pm 0,0001$ Å. Зміна структурного параметру d_{ij} , де i та j — номери площин, спостерігається фактично тільки для першої від поверхні Fe міжплощинної відстані і дорівнює $d_{12} = 1,974 \pm 0,002$ Å (рис. 2). Зафіксоване відхилення від рівноважного значення знаходиться на рівні 2,5% і є від'ємним (стискання). Розрахункові дані для перших двох міжплощинних відстаней представлені у табл. 4. Автори роботи [15] отримали значення $d_{12} = 2,04 \pm 0,04$ Å.

Зміни, індуковані нанесенням графену, також розповсюджуються лише на одну міжплощинну відстань. Відхилення значення

ТАБЛИЦЯ 3. Підбір кількості періодів заліза та графена по осях X та Y (nx та ny — кількість періодів вздовж осі X та Y відповідно, a та b — значення періоду вздовж осі X та Y відповідно, кожна модель має свої значення).

TABLE 3. Selection of number of Fe and graphene periods along X and Y axis (nx and ny —number of periods along X and Y axis, a and b —period parameters along X and Y axis respectively, each model has own values).

Модель	Вісь X					Вісь Y				
	Кількість періодів графену, nx_{Gr}	Розмір комірки графену $nx_{Gr} \times a_{Gr}$, Å	Кількість періодів заліза, nx_{Fe}	Розмір комірки заліза $nx_{Fe} \times a_{Fe}$, Å	Різниця між розмірами, %	Кількість періодів графену, ny_{Gr}	Розмір комірки графену $ny_{Gr} \times b_{Gr}$, Å	Кількість періодів заліза, ny_{Fe}	Розмір комірки заліза $ny_{Fe} \times b_{Fe}$, Å	Різниця між розмірами, %
1	29	83,05	33	83,01	0,05	35	100,24	23	100,21	0,03
2	18	72,90	29	72,95	−0,06	28	113,40	26	113,28	0,11
3	29	83,05	33	83,01	0,05	28	113,40	26	113,28	0,11
4	36	178,57	71	178,60	−0,01	18	126,27	29	126,35	−0,06
5	18	72,90	29	72,95	−0,06	18	126,27	29	126,35	−0,06
6	19	133,29	53	133,32	−0,03	28	113,40	26	113,28	0,11

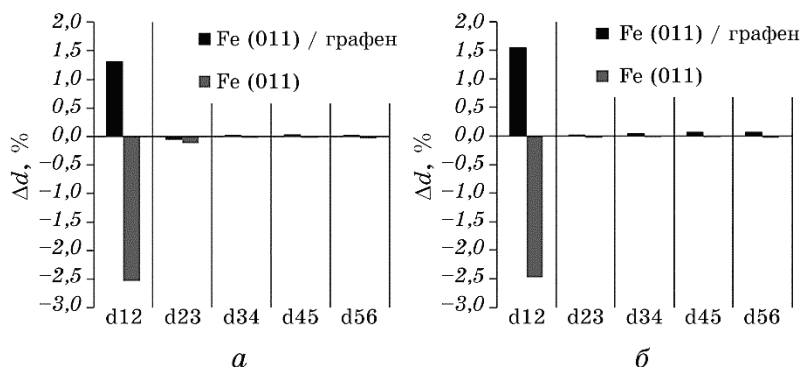


Рис. 2. Відхилення структурних параметрів d_{ij} для грані Fe (011) до та після додавання графену за температур 300 К (а) та 400 К (б).

Fig. 2. Deviation of structural parameters d_{ij} for Fe (011) plane before and after of graphene addition at temperatures of 300 K (a) and 400 K (b).

першої міжплощинної відстані від рівноважного об'ємного зменшується до 1,3% і стає додатнім (розширення).

Зміна температури від 300 до 400 К та взаємної орієнтації графену та поверхні Fe (011) несуттєво впливають на процес поверхневої релаксації, зміна значень міжплощинних відстаней знаходиться в межах похибки.

Fe (001). Ефект поверхневої релаксації спостерігається для перших трьох міжплощинних відстаней (рис. 3). Розраховане значення першої від поверхні міжплощинної відстані $d_{12} = 1,418 \pm 0,002$ Å узгоджується з даними роботи [20] — $d_{12} = 1,41 \pm 0,01$ Å.

Для порівняння розраховані рівноважні значення міжплощинної

ТАБЛИЦЯ 4. Значення міжплощинних відстаней d_{ij} (похибка визначення не перевищує $\pm 0,002$ Å) та їх відхилення Δd від значень у об'ємі для Fe (011) та Fe (011)/графен за температур 300 К та 400 К.

TABLE 4. Values of interplanar spacing d_{ij} (calculation error is not higher than $\pm 0,002$ Å) in Fe (011), Fe (011)/graphene and their deviations Δd from values for bulk at temperatures of 300 K and 400 K.

Структур- ний пара- метр d_{ij}	Fe (011)				Fe (011)/графен			
	300 К		400 К		300 К		400 К	
	d , Å	Δd , %	d , Å	Δd , %	d , Å	Δd , %	d , Å	Δd , %
d_{12}	1,974	-2,53	1,975	-2,47	2,051	1,31	2,057	1,55
d_{23}	2,024	-0,02	2,025	-0,04	2,024	-0,05	2,026	0,02

відстані для площини (001) Fe в об'ємі. Вони склали: для 300 К — $d_V^{300} = 1,4320 \pm 0,0001$ Å, для 400 К — $d_V^{400} = 1,4323 \pm 0,0001$ Å. Значення першої — d_{12} , другої — d_{23} та третьої — d_{34} міжплощинних відстаней та їх відхилення від значень у об'ємі наведені у табл. 5. За температури 300 К перша та друга міжплощинні відстані зменшуються, що відповідає стисканню, а третя, навпаки, дещо збільшується (розширення). Найбільше відхилення міжплощинної відстані від об'ємного значення спостерігається між другим та третім шаром від поверхні і складає $\Delta d_{23} = -2,21\%$. Значення Δd_{12} у нашому випадку складає $-0,94\%$, тоді як у [20] ця величина дорівнює $-1,4\%$ за даними методу дифракції повільних електронів. А в [22] відмічається зміна Δd_{12} на $+0,5\%$, тобто, навпаки, у бік збільшення.

При підвищенні температури до 400 К суттєвої зміни значень міжплощинних відстаней не відбувається, вони знаходяться на рівні похибки.

Нанесення плівки графену на грань Fe (001) змінює характер поверхневої релаксації. Найбільше відхилення міжплощинної відстані від об'ємних значень спостерігається між першим та другим шаром від поверхні і досягає 3%. Крім того воно стає додатним, що відповідає розширенню.

Fe (111). У порівнянні з гранями (001) та (011), грань (111) характеризується найменшими щільністю пакування атомів і міжплощинною відстанню. Для грані Fe з орієнтацію (111) істотні зміни d_{ij} спостерігаються для перших 8 міжплощинних відстаней від поверхні (рис. 4, а). Значення першої міжплощинної відстані $d_{12} = 0,746 \pm 0,002$ Å для Fe добре узгоджується з даними роботи [21] — $d_{12} = 0,7 \pm 0,03$ Å.

Значення міжплощинних відстаней для Fe (111) в об'ємі склада-

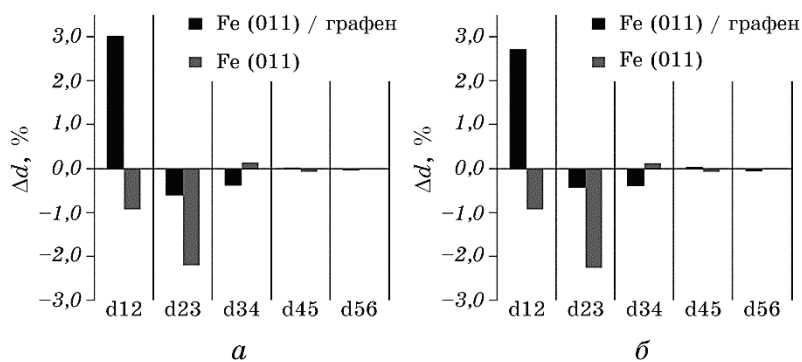


Рис. 3. Відхилення структурних параметрів d_{ij} для грані Fe (001) до та після додавання графену за температур 300 К (а) та 400 К (б).

Fig. 3. Deviation of structural parameters d_{ij} for Fe (001) plane before and after of graphene addition at temperatures of 300 K (a) and 400 K (b).

ТАБЛИЦЯ. 5. Значення міжплощинних відстаней d_{ij} (похибка визначення не перевищує $\pm 0,002$ Å) та їх відхилення Δd від значень у об'ємі для Fe (001) та Fe (001)/графен за температур 300 та 400 К.

TABLE 5. Values of interplanar spacing d_{ij} (calculation error is not higher than $\pm 0,002$ Å) in Fe (001), Fe (001)/graphene and their deviations Δd from values for bulk at temperatures of 300 and 400 K.

Структурний параметр d_{ij}	Fe (001)				Fe (001)/графен			
	300 К		400 К		300 К		400 К	
	d , Å	Δd , %	d , Å	Δd , %	d , Å	Δd , %	d , Å	Δd , %
d_{12}	1,418	-0,94	1,419	-0,93	1,475	3,00	1,472	2,72
d_{23}	1,400	-2,21	1,400	-2,25	1,423	-0,61	1,426	-0,44
d_{34}	1,433	0,13	1,434	0,12	1,427	-0,39	1,427	-0,40

ють для 300 К — $d_v^{300} = 0,8267 \pm 0,0001$ Å, для 400 К — $d_v^{400} = 0,8269 \pm 0,0001$ Å. Отримані розрахункові дані для перших 8-ми міжплощинних відстаней наведено у табл. 6. Оскільки знак релаксації міжплощинного простору змінюється по глибині поверхневого шару, а величина її поступово зменшується, то можна стверджувати, що релаксація має осцилюючий затухаючий характер.

Додавання плівки графену не змінює осцилюючий характер поверхневої релаксації. Але, якщо відхилення першої міжплощинної відстані від рівноважного об'ємного значення для Fe (111) стано-

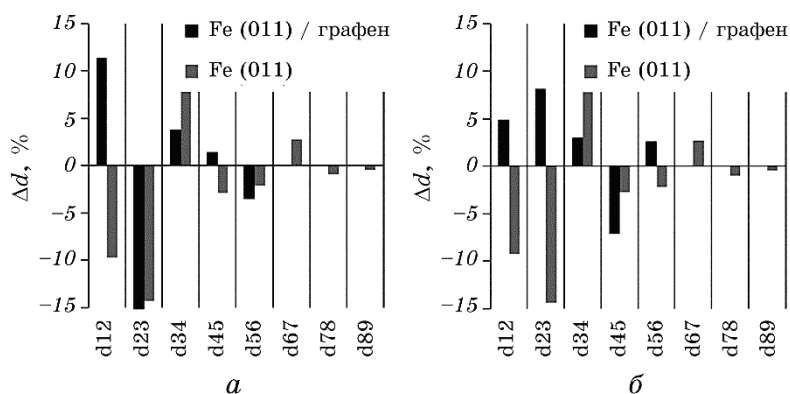


Рис. 4. Відхилення структурних параметрів d_{ij} для грані Fe (111) до та після додавання графену за температур 300 К (а) та 400 К (б).

Fig. 4. Deviation of structural parameters d_{ij} for Fe (111) plane before and after of graphene addition at temperatures of 300 K (a) and 400 K (b).

вить $\Delta d_{12}^{\text{Fe}} \cong -10\%$ (стискання), то після нанесення графену воно дорівнює $\Delta d_{12}^{\text{Fe/G}} \cong +1,4\%$ і змінює знак (розширення).

На відміну від інших граней — Fe (001) та Fe (011), зміна температури від 300 до 400 К впливає на характер поверхневої релаксації системи Fe (111)/графен. Значення першої міжплощинної відстані $\Delta d_{12}^{\text{Fe/G}}$ зменшується з 11% до 5%, а другої $\Delta d_{23}^{\text{Fe/G}}$, навпаки, збільшується з -15% до $+8\%$. Відповідні зміни спостерігаються і для інших міжплощинних відстаней (рис. 4, б), але менш суттєві. Слід зазначити, що для Fe (111) без графену, зміна температури на 100 К практично не впливає на поверхневу релаксацію.

Зменшення об'ємної міжплощинної відстані Δd_V для граней (011) \rightarrow (001) \rightarrow (111) від 2,0251 Å до 0,8267 Å обумовлює збільшення кількості кристалографічних площин, задіяних у процесі поверхневої релаксації від 1 до 8 (рис. 5). Нанесення графену не змінює кількість цих площин, але у всіх розглянутих випадках від'ємне значення d_{12} змінюється на додатне. При цьому максимальне відхилення Δd_{max} збільшується від 1,31% до 16% в послідовності (011) \rightarrow (001) \rightarrow (111), тобто залежить від щільності пакування та відповідного значення Δd_V . Зменшення Δd_V у $\cong 1,5$ рази збільшує максимальне відхилення Δd_{max} у $\cong 2$ рази, а зменшення Δd_V у $\cong 2,5$ рази збільшує Δd_{max} на порядок (рис. 6).

ТАБЛИЦЯ 6. Значення міжплощинних відстаней d_{ij} (похибка визначення не перевищує $\pm 0,002$ Å) та їх відхилення Δd від значень у об'ємі для Fe (111) та Fe (111)/графен за температур 300 та 400 К.

TABLE 6. Values of interplanar spacing d_{ij} (calculation error is not higher than $\pm 0,002$ Å) in Fe (111), Fe (111)/graphene and their deviations Δd from values for bulk at temperatures of 300 and 400 K.

Структурний параметр d_{ij}	Fe (111)				Fe (111)/графен			
	300 К		400 К		300 К		400 К	
	d , Å	Δd , %	d , Å	Δd , %	d , Å	Δd , %	d , Å	Δd , %
d_{12}	0,746	-9,74	0,750	-9,04	0,921	11,36	0,868	5,23
d_{23}	0,708	-14,34	0,708	-14,17	0,696	-15,86	0,894	8,43
d_{34}	0,899	8,69	0,897	8,83	0,858	3,83	0,852	3,36
d_{45}	0,803	-2,89	0,805	-2,42	0,838	1,41	0,768	-6,89
d_{56}	0,809	-2,10	0,809	-1,90	0,798	-3,48	0,849	2,97
d_{67}	0,850	2,79	0,849	3,03	0,844	2,07	0,835	1,31
d_{78}	0,819	-0,93	0,819	-0,68	0,828	0,19	0,812	-1,58
d_{89}	0,823	-0,44	0,824	-0,11	0,819	-0,98	0,833	1,08

3.2. Поверхнева реконструкція граней (001), (011), (111) Fe після нанесення графену

Атомна реконструкція поверхні — процес, в результаті якого атоми поверхні кристала змінюють свої стійкі положення (порівняно з об'ємом зразка) таким чином, що на поверхні утворюється періодична структура, яка відрізняється від об'ємної періодичністю та/або типом симетрії. Представляє інтерес проаналізувати можливість реалізації цього ефекту для різних граней Fe після нанесення графену та провести порівняння з відомими результатами, що викладені в [12], зважаючи на те, що для усіх граней Fe без графену спостерігається тільки поверхнева релаксація. Аналіз цього ефекту для граней (001), (011), (111) Fe після нанесення графену наведено нижче.

Для усіх граней Fe без графену спостерігається тільки поверхнева релаксація. Після нанесення графену одночасно з релаксацією спостерігається також ефект реконструкції приповерхневих шарів. Аналіз цього ефекту для різних граней Fe наведено нижче.

Fe (011). Розподіл кількості атомів вздовж нормалі до поверхні (рис. 7) свідчить, що атоми С у графені (перший подвійний пік) на грані (011) Fe розташовуються в межах $\Delta l_1 \cong 2 \text{ \AA}$. Розщеплення першого піку, яке з підвищенням температури від 300 до 400 К проявляється більш наочно, свідчить про те, що атоми С займають переважні положення на двох відстанях від поверхні. За температури 300 К ці відстані становлять $l_{11}^{300} = 2,47 \pm 0,06 \text{ \AA}$ та $l_{12}^{300} = 2 \pm 0,06 \text{ \AA}$; при підвищенні температури до 400 К перша відс-

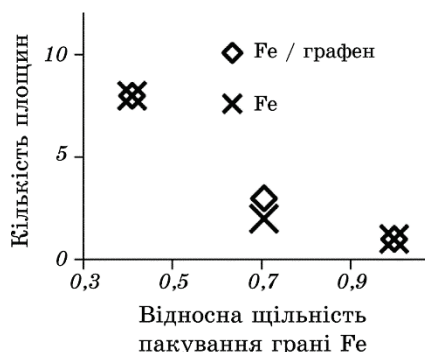


Рис. 5. Залежність кількості площин, що задіяні до процесу поверхневої релаксації, від щільності пакування граней Fe, до та після додавання графену.

Fig. 5. Dependence of number of planes taking part in the surface relaxation process on the packing density of Fe planes before and after of graphene addition.

тань не змінюється $l_{11}^{400} = 2,47 \pm 0,06 \text{ \AA}$, а от друга зменшується до значення $l_{12}^{400} = 1,88 \pm 0,06 \text{ \AA}$. Позиції атомів С вздовж напрямку нормалі до поверхні візуалізовані за допомогою 2D-мап атомного розподілу (рис. 10, а, в), що підтверджують наявність певної структурованості поверхневого рельєфу з нечіткою періодичністю.

Функція радіального розподілу $g(r)$ характеризує ймовірність знаходження атомів на певній відстані r . Перший пік відповідає ближньому порядку, а його розташування фактично задає середнє значення відстані між найближчими атомами у системі. Ця відстань для атомів С після нанесення графену на Fe (011) $r_{\text{C-C}}^{\text{Fe}} = 1,48 \pm 0,01 \text{ \AA}$ збільшується порівняно із вихідним значенням $r_{\text{C-C}} = 1,46 \pm 0,01 \text{ \AA}$ (рис. 8). Інші піки функції $g(r)$ характеризують дальній порядок у розташуванні атомів. Їх кількість та розташування не змінюється після нанесення графену. Зменшення інтенсивності, розмиття та зміщення у бік більших значень r , характерні для всіх піків $g(r)$ і свідчать про нерівномірний розтяг плівки графену на грані (011) Fe.

Розподіл атомів Fe вздовж напрямку нормалі до поверхні на всіх площинах, окрім першої (другий пік рис. 9), практично не відрізняється від аналогічного розподілу до нанесення графену. Розширення другого піку свідчить, що нанесення плівки графену збільшує розкид атомів вздовж напрямку нормалі до поверхні в першій площині Fe, тобто відбувається її деформація.

На чистій грані Fe розкид положень атомів для площини (011) відбувається в межах $\Delta l_2 \cong 0,6 \text{ \AA}$ та $\Delta l_2 \cong 0,7 \text{ \AA}$ відповідно для 300 та 400 К, а після нанесення графену — ці значення зростають до

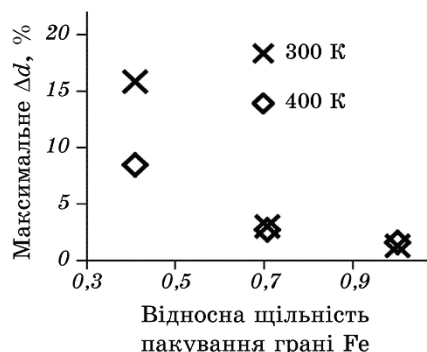


Рис. 6. Залежність максимального відхилення міжплощинної відстані від щільності пакування граней Fe в системах Fe/графен за температур 300 та 400 К.

Fig. 6. Dependence of maximum deviation of interplanar spacing on the packing density of Fe planes in Fe/graphene systems at temperatures of 300 and 400 K.

$\Delta l_2 \cong 1,4$ Å однаково для обох температур. Поява плеча зліва, характерного для цього піку, свідчить, що розкид атомів Fe переважає з боку графена.

Аналіз функції $g(r)$ для приповерхневих площин Fe за температури 300 К після нанесення графену (рис. 9) свідчить про суттєві структурні перетворення виключно в першій від поверхні площині Fe. Необхідно відмітити, що середня відстань між найближчими атомами в цій площині не зазнає змін і має таке саме значення, як і для недеформованих площин — $r_{\text{Fe-Fe}} = 2,48 \pm 0,02$ Å. І хоча більшість піків $g(r)$ не змінює свого положення, зменшення їх інтенсивності, розширення, злиття першого і другого та четвертого і п'ятого піків, поява нового слабкого піку на відстані $r = 3,29 \pm 0,02$ Å свідчать про значну структурну трансформацію.

Для температури 400 К відстань між найближчими атомами також складає $r_{\text{Fe-Fe}} = 2,48 \pm 0,02$ Å (тобто такі зміни знаходяться в межах похибки розрахунків). Також фіксується поява нового піку на

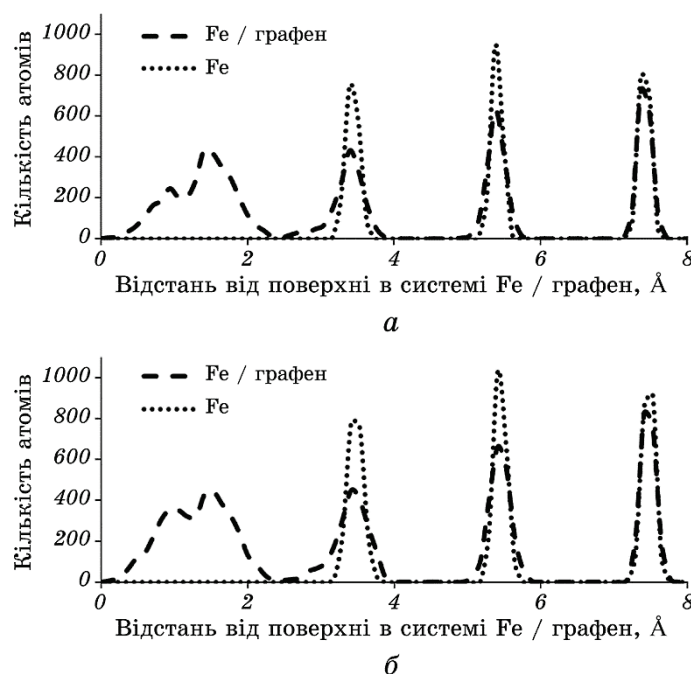


Рис. 7. Розподіл атомів вздовж нормалі до поверхні в системах Fe (011)/графен (перший пік від поверхні — атоми С, далі атоми Fe) та Fe (011) за температур 300 К (а) та 400 К (б).

Fig. 7. Distribution of atoms along surface normal in Fe (011)/graphene (first peak from the surface—C atoms, next are Fe atoms) and Fe (011) systems at temperatures of 300 K (a) and 400 K (b).

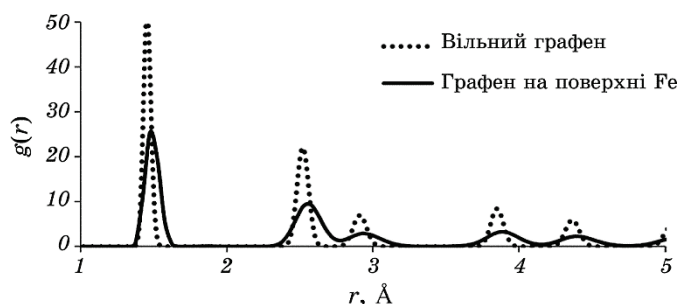


Рис. 8. Функція радіального розподілу $g(r)$ атомів С у вільному графені та у графені на поверхні (011) Fe за температури 300 К.

Fig. 8. Radial distribution function $g(r)$ of C atoms in free graphene and in graphene on Fe(011) surface at temperature of 300 K.

відстані $r = 3,29 \pm 0,02$ Å.

Побудована мапа розташування атомів Fe вздовж напрямку нормалі до поверхні (рис. 10, б, з) ілюструє структурованість першого шару Fe подібно до графену.

Fe (001). Як видно з розподілу атомів вздовж нормалі до поверхні (рис. 11), розташування атомів С (перший пік від поверхні) має неідеальну форму з декількома локальними екстремумами, максимум знаходиться на відстані $l_1^{300} = 1,81 \pm 0,06$ Å від поверхні Fe за температури 300 К та $l_1^{400} = 1,78 \pm 0,06$ Å за температури 400 К, тобто його положення практично не змінюється (в межах похибки розрахунків).

За температури 300 К розкид положень атомів С складає $\Delta l_1 \approx 1,8$ Å, а при підвищенні температури до 400 К цей параметр збільшується до $\Delta l_1 \approx 2$ Å.

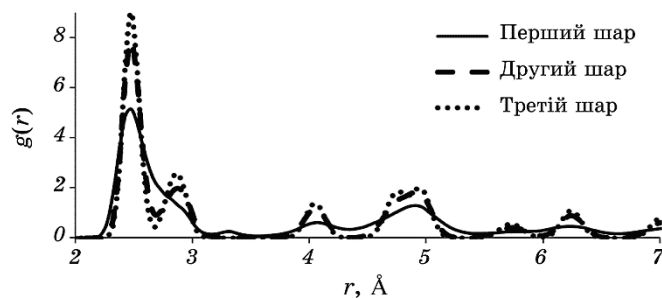


Рис. 9. Функція радіального розподілу $g(r)$ атомів Fe в приповерхневих шарах системи Fe (011)/графен за температури 300 К.

Fig. 9. Radial distribution function $g(r)$ of Fe atoms in near surface layers of Fe (011)/graphene system at temperature of 300 K.

Функція радіального розподілу атомів С для системи Fe (001)/графен повністю аналогічна попередньому випадку для сис-

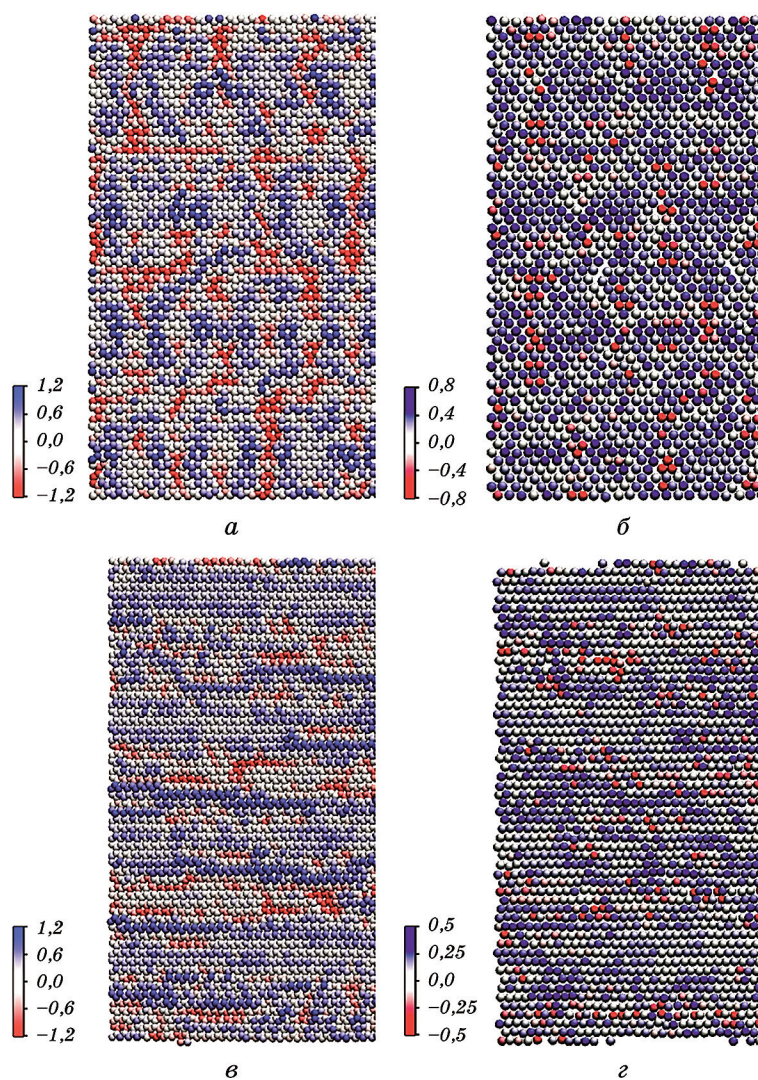


Рис. 10. Мапи розподілу атомів вздовж нормалі до поверхні в системі Fe (011)/графен при 300 К (розмірність Å): *a* — графен, *б* — перший шар Fe (011) для модельної системи 3 (табл. 2); *в* — графен, *г* — перший шар Fe (011) для модельної системи 4 (табл. 2).

Fig. 10. Distribution maps of atoms along surface normal in Fe (011)/graphene system at 300 K (dimensionality Å): *a*—graphene, *б*—Fe (011) first layer for model system 3 (Table 2); *в*—graphene, *г*—Fe (011) first layer for model system 4 (Table 2).

теми Fe (011)/графен, з тією різницею, що спостерігається менший ступінь реконструкції — про що свідчить збільшення максимуму ймовірності знаходження атомів в певному положенні для першої координаційної сфери з 26% до 34%. Радіус першої координаційної сфери в графені у вільному стані — $r_{\text{C-C}} = 1,46 \pm 0,01 \text{ \AA}$, на поверхні Fe — $r_{\text{C-C}} = 1,48 \pm 0,01 \text{ \AA}$.

Як і у випадку з Fe (011), на грані Fe (001) розподіл атомів Fe вздовж напрямку нормалі до поверхні на всіх площинах, крім першої, практично не відрізняється від аналогічного розподілу до нанесення графену. Тоді як перша площина зазнає змін, по-перше, збільшується міжплощинна відстань до наступного шару, по-друге, змінюється розкид положень атомів для цієї площини: якщо до нанесення графену він був в межах $\Delta l_2 \cong 0,6 \text{ \AA}$ та $\Delta l_2 \cong 0,7 \text{ \AA}$ відповідно для 300 та 400 К, то після нанесення графену ці значення зростають для зазначених температур до $\Delta l_2 \cong 1,1 \text{ \AA}$ та $\Delta l_2 \cong 1,2 \text{ \AA}$. Несиметричність цього піку свідчить, що зміна положень переважно

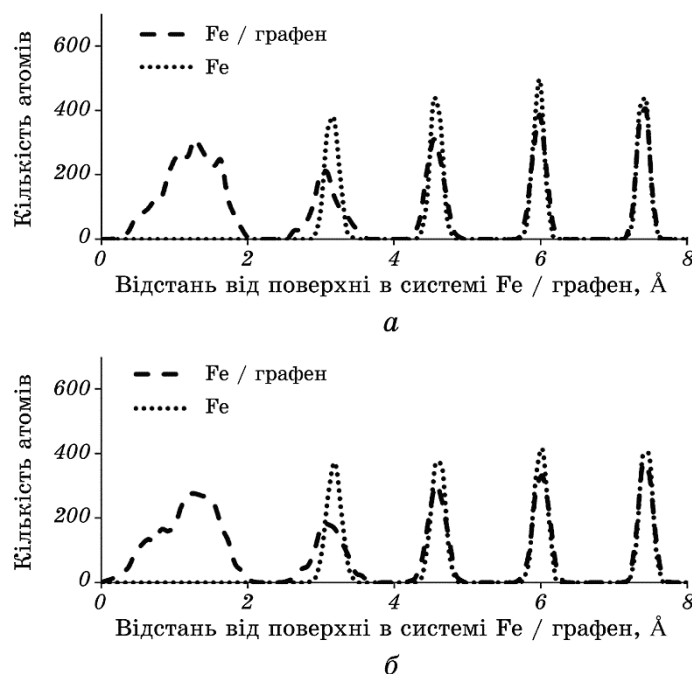


Рис. 11. Розподіл атомів по нормалі до поверхні в системах Fe (001)/графен (перший пік від поверхні — атоми С, далі атоми Fe) та Fe (001) за температур 300 К (а) та 400 К (б).

Fig. 11. Distribution of atoms along surface normal in Fe (001)/graphene (first peak from the surface—C atoms, next are Fe atoms) and Fe (001) systems at temperatures of 300 K (a) and 400 K (b).

спрямована в бік графену.

Структурні зміни в першій площині Fe ілюструє функція $g(r)$ (рис. 12): перший пік, що характеризує середню відстань між атомами Fe у шарі $r_{\text{Fe-Fe}} = 2,88 \pm 0,01$ Å зміщується в бік менших відстаней $r_{\text{Fe-Fe}} = 2,82 \pm 0,01$ Å, фіксується також поява нового піку на відстані $r = 3,35 \pm 0,01$ Å.

Мапи розташування атомів Fe та вуглецю вздовж напрямку нормалі до поверхні представлено рис. 13.

Fe (111). З трьох розглянутих випадків ця грань виявилася найменш термічно стабільною. Як показує розподіл кількості атомів вздовж нормалі до поверхні за температури 300 К (рис. 14, а) атоми С в графені (перший пік) на грані (111) Fe розташовуються в межах $\Delta l_1^{300} \cong 1,4$ Å, а вже за 400 К (рис. 14, б) цей інтервал збільшується до $\Delta l_1^{400} \cong 2$ Å. При цьому цей пік подвоюється, тобто з'являються дві переважні позиції розташування атомів С. Також суттєво змінюється відстань між графеном та першим шаром Fe з 1,92 Å при 300 К до 1,65 Å при 400 К та «розмиваються» положення атомів Fe в першому шарі.

Однак, навіть при такому розкиді положень атомів С вздовж напрямку нормалі до поверхні структура графену залишається стабільною. Функція радіального розподілу $g(r)$ атомів С для грані (111) показує найвищу стабільність (серед усіх розглянутих випадків) при 300 К (рис. 15, а); при 400 К (рис. 15, б) графен також структурно стабільний. Зменшення інтенсивності, розмиття та зміщення у бік більших значень r , характерні для всіх піків функції $g(r)$ системи з графеном при 400 К, свідчать про нерівномірний розтяг шару графена на грані (111) Fe. При 300 К середнє значення відстані між найближчими атомами С після нанесення плівки на Fe (111) складає $r_{\text{C-C}}^{300\text{Fe}} = 1,47 \pm 0,01$ Å і незначно збільшується порівняно із вихідним значенням $r_{\text{C-C}}^{300} = 1,46 \pm 0,01$ Å (рис. 15, а). При 400 К та ж

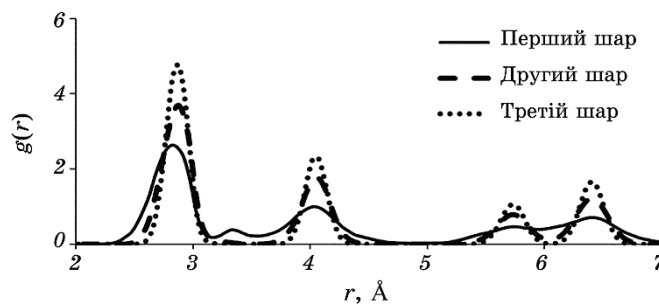


Рис. 12. Функція радіального розподілу $g(r)$ атомів Fe в приповерхневих шарах системи Fe (001)/графен за температури 300 К.

Fig. 12. Radial distribution function $g(r)$ of Fe atoms in near surface layers of Fe (001)/graphene system at temperature of 300 K.

величина становить $r_{\text{C-C}}^{400\text{ Fe}} = 1,5 \pm 0,01 \text{ \AA}$ і значно збільшується порівняно із вихідним значенням $r_{\text{C-C}}^{400} = 1,46 \pm 0,01 \text{ \AA}$ (рис. 15, б).

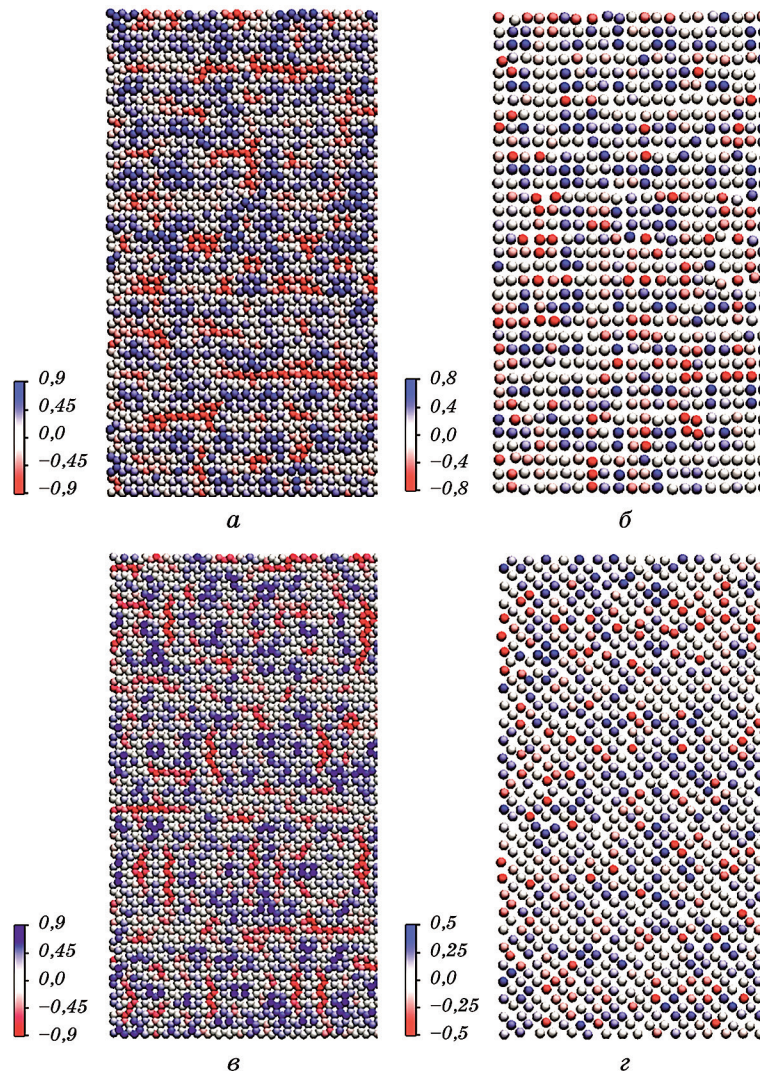


Рис. 13. Мапи розподілу атомів вздовж напрямку нормалі до поверхні в системі Fe (001)/графен при 300 К (розмірність \AA): *a* — графен, *б* — перший шар Fe (001) для модельної системи 1 (табл. 2); *в* — графен, *г* — перший шар Fe (001) для модельної системи 2 (табл. 2).

Fig. 13. Distribution maps of atoms along surface normal in Fe (001)/graphene system at 300 K (dimensionality \AA): *a*—graphene, *б*—Fe (001) first layer for model system 1 (Table 2); *в*—graphene, *г*—Fe (001) first layer for model system 2 (Table 2).

Розподіл атомів Fe вздовж напрямку нормалі до поверхні на всіх площинах, крім першої (другий пік на рис. 14, *а, б*), практично не відрізняється від аналогічного розподілу до нанесення графену. Розширення та зменшення інтенсивності другого піку свідчать, що нанесення плівки графену призводить до значного спотворення структури в першому шарі Fe, особливо при 400 К. На чистій грані Fe розкид положень атомів для цієї площини відбувається в межах $\Delta l_2^{300} \cong 0,6$ Å та $\Delta l_2^{400} \cong 0,7$ Å відповідно для 300 та 400 К, а після нанесення графену ці значення зростають до $\Delta l_2^{300} \cong 0,7$ Å та $\Delta l_2^{300} \cong 1,4$ Å. Поява плеча зліва при 400 К свідчить про переважний розкид атомів Fe в цьому шарі зі зсувом в бік графену.

Аналіз характеру функції $g(r)$ для приповерхневих площин Fe за температури 300 К після нанесення графену (рис. 16, *а*) свідчить про суттєву структурну трансформацію переважно першої від поверхні площини заліза, при 400 К — ця трансформація охоплює вже дві приповерхневі площини. Поява нового піка невеликої інтенсив-

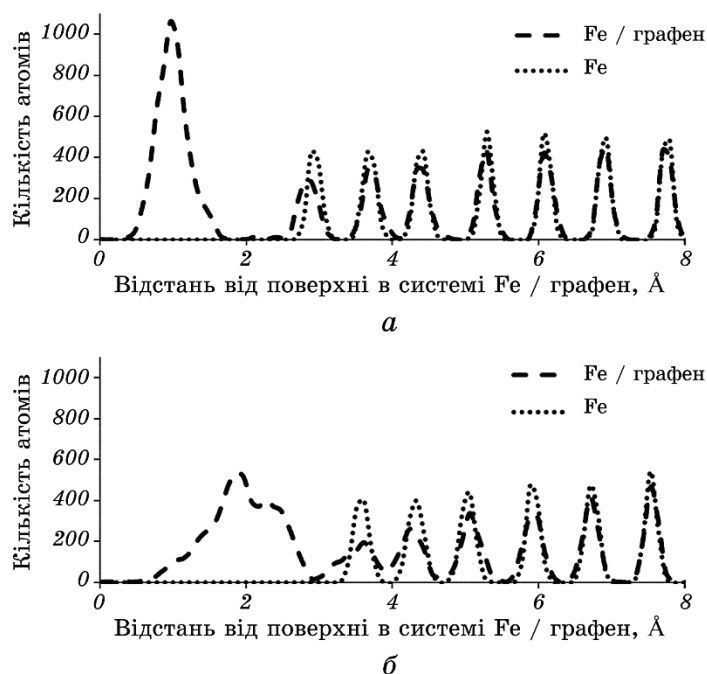


Рис. 14. Розподіл атомів вздовж напрямку нормалі до поверхні в системах Fe (111)/графен (перший пік від поверхні — атоми С, далі атоми Fe) та Fe (111) за температур 300 К (*а*) та 400 К (*б*).

Fig. 14. Distribution of atoms along surface normal in Fe (111)/graphene (first peak from the surface—C atoms, next are Fe atoms) and Fe (111) systems at temperatures of 300 K (*a*) and 400 K (*b*).

ності на відстані $2,7 \text{ \AA}$ при 300 K та зсув його до $2,5 \text{ \AA}$ при 400 K свідчать про часткову реструктуризацію першого шару Fe при 300 K та першого і другого шарів Fe при 400 K (рис. 16, б).

На мапі розташування атомів вздовж напрямку нормалі до поверхні (рис. 17) проявляється певний періодичний рельєф для графену і відповідний йому, але з меншою інтенсивністю, для першого шару Fe. Характер цього рельєфу залежить від кута взаємної орієнтації графену і поверхні Fe. Періодичність рельєфу, яка характерна тільки для грані (111) Fe, виникає завдяки однаковій симетрії (гексагональній) графену та поверхневого шару (111) Fe.

4. ВИСНОВКИ

1. Проведено моделювання процесів релаксації та реконструкції поверхневих шарів Fe з врахуванням кристалографічної орієнтації його поверхні — (001), (011), (111) — до та після нанесення графену для 12 різних випадків при варіюванні кута спряження кристаліч-

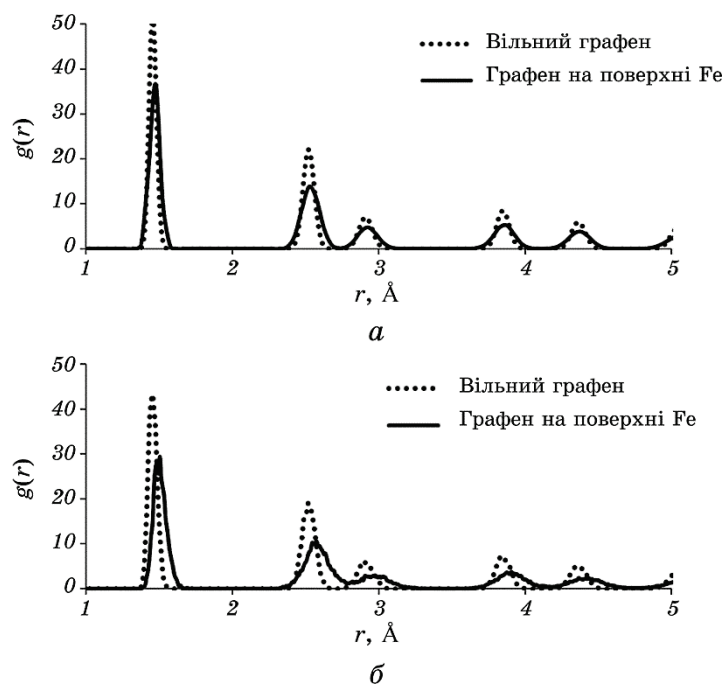


Рис. 15. Функція радіального розподілу $g(r)$ для атомів C у вільному графені та у графені на поверхні (111) Fe за температур 300 K (а) та 400 K (б).

Fig. 15. Radial distribution function $g(r)$ of C atoms in near surface layers of Fe (111)/graphene system at temperatures of 300 K (a) and 400 K (b).

них ґратниць графену та Fe для двох температур — 300 і 400 К.

2. З досліджених трьох граней Fe саме найбільш щільно спакована грань (011) виявилася найбільш структурно та термічно стабільною.

3. Зменшення об'ємної міжплощинної відстані Δd_v Fe для граней (011) \rightarrow (001) \rightarrow (111) від 2,0251 Å до 0,8267 Å обумовлює збільшення кількості кристалографічних площин, задіяних у процесі поверхневої релаксації з однієї до 8. Нанесення графену не змінює кількість цих площин, але для всіх випадків від'ємне значення d_{12} змінюється на додатне.

При цьому максимальне відхилення Δd_{\max} збільшується приблизно на 15% в послідовності (011) \rightarrow (001) \rightarrow (111), тобто залежить від щільності пакування та відповідного значення Δd_v . Зменшення Δd_v у $\approx 1,5$ рази збільшує максимальне відхилення Δd_{\max} у ≈ 2 рази, а зменшення Δd_v у $\approx 2,5$ рази збільшує Δd_{\max} на порядок.

4. Збільшення температури від 300 до 400 К після нанесення графену має значення тільки для Fe (111), оскільки обумовлює зменшення максимального відхилення Δd_{\max} вдвічі.

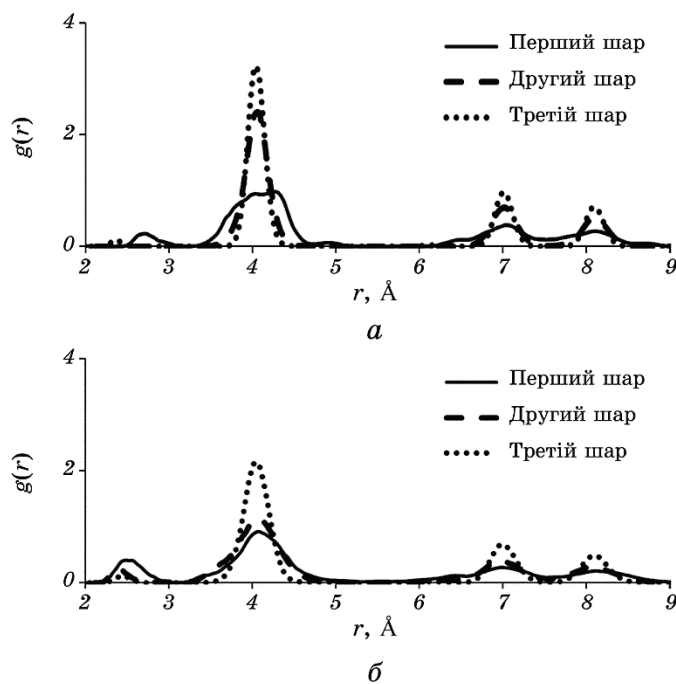


Рис. 16. Функція радіального розподілу $g(r)$ атомів Fe в при поверхневих шарах системи Fe (111)/графен за температур 300 К (а) та 400 К (б).

Fig. 16. Radial distribution function $g(r)$ of Fe atoms in near surface layers of Fe(111)/graphene system at temperatures of 300 K (a) and 400 K (b).

5. Структура графену залишається стабільною на всіх досліджуваних гранях (001), (011), (111) Fe за температур 300 та 400 К. Найбільший розтяг графенового листа був зафіксований на грані (111) Fe

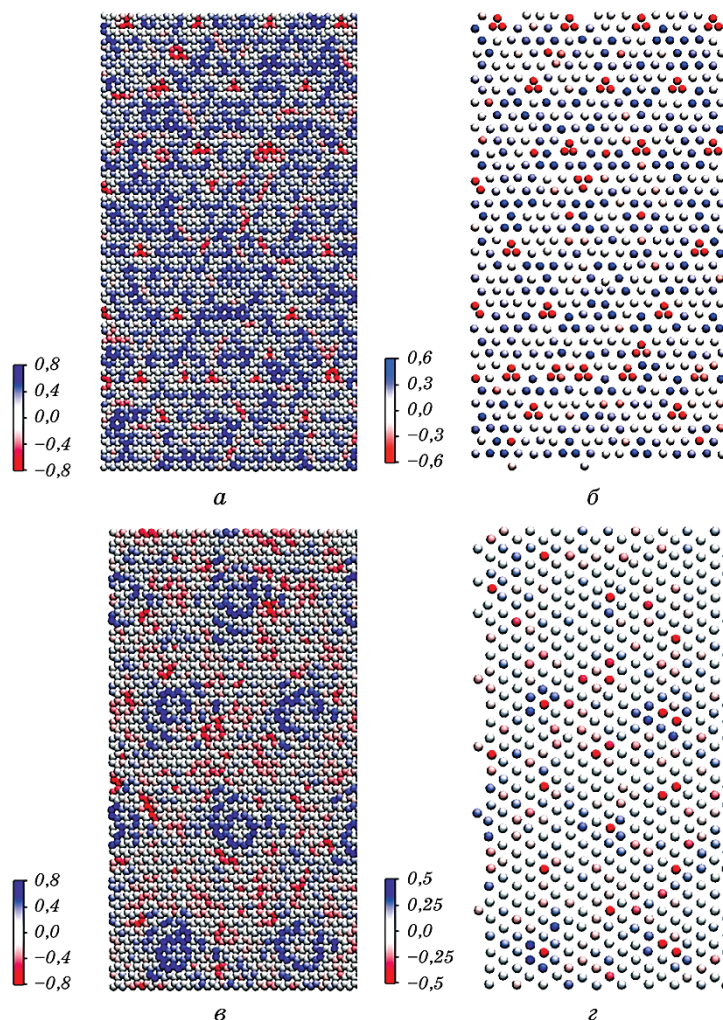


Рис. 17. Мапи розподілу атомів вздовж напрямку нормалі до поверхні в системі Fe (111)/графен при 300 К (розмірність Å): *а* — графен, *б* — перший шар Fe (111) для модельної системи 5 (табл. 2); *в* — графен, *г* — перший шар Fe (111) для модельної системи 6 (табл. 2).

Fig. 17. Distribution maps of atoms along surface normal in Fe (111)/graphene system at 300 K (dimensionality Å): *a*—graphene, *б*—Fe (111) first layer for model system 5 (Table 2); *в*—graphene, *г*—Fe (111) first layer for model system 6 (Table 2).

за температури 400 К і склав близько 2,7%. У всіх випадках графен на поверхні Fe набуває певного рельєфу за рахунок відмінності параметрів їх кристалічних ґратниць. Характер рельєфу визначається кутом взаємної орієнтації графену та поверхневого шару Fe. У випадку грані (111) Fe спостерігається періодичний рельєф, оскільки співпадають симетрії графену і поверхневого шару Fe.

6. Під дією графену спостерігається реконструкція структури поверхневих площин Fe, ступінь якої зі збільшенням температури підвищується. Найбільш стабільною є найбільш щільно спакована грань (011) Fe, а найменш стабільною, відповідно, найменш щільно спакована грань (111) Fe. Кількість реконструйованих площин Fe внаслідок дії графену для всіх випадків обмежується першою, окрім випадку грані (111) Fe за температури 400 К, коли задіяні 2 площини.

7. Відмінністю процесу реконструкції від того, що зазвичай спостерігається і детально аналізується в [12], є формування в поверхневих шарах заліза окремих областей з нехарактерною для даних площин симетрією, зокрема, на гранях (011) та (001) з'являються кластери з розташуванням атомів на відстанях близько 3,29 Å (не притаманних жодній з граней), а на грані (111) — кластери зі структурою грані (011).

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. A. K. Geim, *Science*, **324**: 1530 (2009).
2. A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, and J. Kong, *Nano Lett.*, **9**: 30 (2009).
3. H. Cao, Q. Yu, D. Pandey, R. Colby, D. Pandey, C. S. Park, J. Lian, D. Zemlyanov, I. Childres, V. Drachev, E. A. Stach, M. Hussain, H. Li, S. S. Pei, and Y. P. Chen, *J. Appl. Phys.*, **107**: 044310 (2010).
4. J. Cho, L. Gao, J. Tian, H. Cao, W. Wu, Q. Yu, E. N. Yitamben, B. Fisher, J. R. Guest, Y. P. Chen, and N. P. Guisinger, *ACS Nano*, **5**: 3607 (2011).
5. T. F. Chung, T. Shen, H. Cao, L. A. Jauregui, W. Wu, Q. Yu, D. Newell, and Y. Chen, *Internat. J. Modern Physics B*, **27**: 1341002 (2013).
6. J. Wintterlin and M. L. Bocquet, *Surf. Sci.*, **603**: 1841 (2009).
7. E. Voloshina and Yu. Dedkov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**: 13502 (2012).
8. М. М. Нищенко, С. В. Смольник, Н. А. Шевченко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **37**, № 1: 67 (2015).
9. А. Е. Галашев, В. А. Полухин, *Журнал физической химии*, **88**, № 6: 997 (2014).
10. А. Е. Галашев, *Физика твердого тела*, **56**, № 5: 1009 (2014).
11. А. Е. Галашев, В. А. Полухин, *Журнал физической химии*, **89**, № 8: 1282 (2015).
12. М. А. Васильев, *Структура и динамика поверхности переходных металлов* (Киев: Наукова думка: 1988).
13. J. Wan, Y. L. Fan, D. W. Gong, S. G. Shen, and X. Q. Fan, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **7**: 189 (1999).

14. K. O. Legg, D. W. Jepsen, and P. M. Maraus, *J. Phys. C*, **10**: 937 (1977).
15. H. D. Shin, F. Jona, U. Bardi, and P. M. Marcus, *J. Phys. C*, **13**, No. 19: 3801 (1980).
16. H. D. Shih, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Surface Sci.*, **104**: 39 (1981).
17. <http://lammmps.sandia.gov/>
18. K. O. E. Henriksson, C. Bjorkas, and K. Nordlund, *J. Phys.: Condens. Matter*, **25**: 445401 (2013).
19. К. Оура, В. Г. Лифшиц, А. А. Саранин, А. В. Зотов, М. Катаяма, *Введение в физику поверхности* (Москва: Наука: 2006).
20. K. O. Legg, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *J. Phys. C*, **10**: 937 (1977).
21. H. D. Shih, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Surface Sci.*, **104**: 39 (1981).
22. S. Kato and H. Kobayashi, *Surface Sci.*, **27**: 625 (1971).

REFERENCES

1. A. K. Geim, *Science*, **324**: 1530 (2009).
2. A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, and J. Kong, *Nano Lett.*, **9**: 30 (2009).
3. H. Cao, Q. Yu, D. Pandey, R. Colby, D. Pandey, C. S. Park, J. Lian, D. Zemlyanov, I. Childres, V. Drachev, E. A. Stach, M. Hussain, H. Li, S. S. Pei, and Y. P. Chen, *J. Appl. Phys.*, **107**: 044310 (2010).
4. J. Cho, L. Gao, J. Tian, H. Cao, W. Wu, Q. Yu, E. N. Yitamben, B. Fisher, J. R. Guest, Y. P. Chen, and N. P. Guisinger, *ACS Nano*, **5**: 3607 (2011).
5. T. F. Chung, T. Shen, H. Cao, L. A. Jauregui, W. Wu, Q. Yu, D. Newell, and Y. Chen, *Internat. J. Modern Physics B*, **27**: 1341002 (2013).
6. J. Wintterlin and M. L. Bocquet, *Surf. Sci.*, **603**: 1841 (2009).
7. E. Voloshina and Yu. Dedkov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**: 13502 (2012).
8. M. M. Nishchenko, S. V. Smolnik, and M. A. Shevchenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 1: 67 (2015) (in Russian).
9. A. E. Galashev and V. A. Polukhin, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, **88**, No. 6: 995 (2014).
10. A. E. Galashev, *FTT*, **56**, No. 5: 1009 (2014) (in Russian).
11. A. E. Galashev and V. A. Polukhin, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, **89**: 1429 (2015).
12. M. A. Vasylev, *Struktura i Dinamika Poverkhnosti Perekhodnykh Metallov* [The Structure and Surface Dynamics of Transition Metals] (Kyiv: Naukova Dumka: 1988) (in Russian).
13. J. Wan, Y. L. Fan, D. W. Gong, S. G. Shen, and X. Q. Fan, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, **7**: 189 (1999).
14. K. O. Legg, D. W. Jepsen, and P. M. Maraus, *J. Phys. C*, **10**: 937 (1977).
15. H. D. Shin, F. Jona, U. Bardi, and P. M. Marcus, *J. Phys. C*, **13**, No. 19: 3801 (1980).
16. H. D. Shih, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Surface Sci.*, **104**: 39 (1981).
17. <http://lammmps.sandia.gov/>

18. K. O. E. Henriksson, C. Bjorkas, and K. Nordlund, *J. Phys.: Condens. Matter*, **25**: 445401 (2013).
19. K. Oura, V. H. Lyfshyts, A. A. Saranyin, A. V. Zotov, and M. Kataiama, *Vvedenie v Fiziku Poverkhnosti* [Introduction to Surface Physics] (Moscow: Nauka: 2006) (in Russian).
20. K. O. Legg, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *J. Phys. C*, **10**: 937 (1977).
21. H. D. Shih, F. Jona, D. W. Jepsen, and P. M. Marcus, *Surface Sci.*, **104**: 39 (1981).
22. S. Kato and H. Kobayashi, *Surface Sci.*, **27**: 625 (1971).