

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 538.975

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОДНО- И ДВУМЕРНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТЯХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

А. А. Кацнельсон, А. Э. Мороз, О. С. Трушин, В. С. Степанюк

(кафедра физики твердого тела)

Представлены результаты молекулярно-динамического моделирования одно- и двумерных кластеров Ig и Co на поверхностях Ig(100) и Co(100). В качестве парного потенциала межчастичного взаимодействия использован обобщенный потенциал Леннарда—Джонса. Показано, что стабильность кластеров зависит как от их размеров, так и от их ориентации относительно кристаллографических осей подложки.

1. Введение

Для понимания механизмов роста пленок необходимо детальное изучение таких микроскопических процессов, как диффузия и нуклеация атомов на поверхности. Считается, что на начальном этапе роста пленки происходит формирование небольших поверхностных кластеров, которые являются центрами нуклеации для роста нового слоя. Эти кластеры наблюдаются в эксперименте с помощью методов сканирующей туннельной микроскопии и ионной полевой микроскопии. Их стабильные конфигурации могут давать интересную информацию о механизмах взаимодействий как атомов в кластерах, так и кластеров с поверхностью.

Наблюдения небольших кластеров металлов на металлических подложках, сделанные с помощью ионного полевого микроскопа, дали ряд интересных результатов. Например, они показывают, что стабильными конфигурациями поверхностных кластеров, состоящих из нескольких атомов, могут быть не только двумерные плотноупакованные островки, но и в некоторых случаях линейные цепочки. Такие цепочки неоднократно наблюдались в случае, когда атомы одного металла помещались на подложку другого металла. Это объяснялось влиянием таких факторов, как различие атомных радиусов и электронной структуры атомов кластера и подложки.

Но цепочки были также обнаружены при исследовании структуры кластеров при гомогенной нуклеации. Так, в работе [1] изучалось поведение кластеров Ig на поверхности Ig (100). Авторами было показано, что стабильной структурой для кластера из пяти и менее атомов является цепочка, ориентированная вдоль направления [110], тогда как такая цепочка из шести и более атомов находится в метастабильном состоянии и переходит в двумерный островок при температуре около 450 К. Подобная трансформация связывалась с наличием относительно дальнегодействующего взаимодействия между атомами Ig.

Однако в более поздней работе [2], в которой исследовалась та же система, сообщалось, что авторы не могут указать, при каком количестве атомов в кластере и при какой точной температуре происходит трансформация от 1D к 2D структурам в малых кластерах Ig на поверхности Ig(100). Так, например, линейный 6-атомный кластер при нагревании до 420 К переходил в 2D структуру, но при дальнейшем нагревании до 470 К менял свою ориентацию и затем трансформиро-

вался обратно в линейную конфигурацию. Авторы считают, что, поскольку число атомов в кластере мало, с точки зрения статистической механики, нельзя получить точной зависимости конфигурации кластера от количества атомов в нем и от температуры, а можно говорить лишь о вероятностях наблюдения той или иной структуры при определенных параметрах. Например, для данной системы отношения вероятностей количеств $1D$ и $2D$ групп при 490 К равно 21/9, а при 375 К — 20/1. Необходимо отметить, что эксперименты по наблюдению малых кластеров на металлических поверхностях достаточно сложны и иногда их возможности ограничены (например, небольшим интервалом температур).

Эта разноречивость данных является дополнительным стимулом для проведения компьютерных исследований этой же проблемы. Такие исследования делались в рамках метода молекулярной динамики (МД) и были выполнены, например, для кластеров Pt, Pd и Ni на поверхности Pt(001) [3]. Вычисления, проведенные в рамках метода окруженного атома, сравнивались с экспериментальными наблюдениями, выполненными с помощью ионно-полевого микроскопа. Было установлено, что для кластеров Pt стабильными конфигурациями являются линейные цепочки с ориентацией вдоль направления [110] для 3 и 5 атомов и плотноупакованные островки для 4, 6 и более атомов. Для Ni было предсказано, что стабильными конфигурациями являются линейные цепочки для любого количества атомов. Напротив, кластеры Pd образовывали плотноупакованные островки при любом количестве атомов, за исключением трех, для которых стабильной конфигурацией была одномерная цепочка. Однако, к сожалению, расчеты, в которых используется метод окруженного атома, предъявляют серьезные требования к вычислительным ресурсам.

В связи с этим представляет интерес выяснение возможностей получения сравнимых с экспериментом результатов при использовании в МД-моделировании обобщенного потенциала Леннарда-Джонса (ЛД) [4]. Для этого нами проведено МД-моделирование одно- и двумерных кластеров Co и Ir на поверхностях Co(100) и Ir(100) с использованием ЛД-потенциала.

2. Метод

Метод построения МД-модели состоит в следующем. В расчетной ячейке, имеющей форму куба, создаются 2 статических и 3 динамических слоя атомов Co или Ir. Каждый слой состоит из 50 частиц. Динамические слои находятся над статическими и играют роль подложки с ориентацией (100). Параллельно плоскости поверхности накладываются периодические граничные условия (ПГУ), т. е. если какая-либо частица выходит за грань куба с импульсом p_i , то другая частица входит через противоположную грань с тем же импульсом, симметрично относительно плоскости, проходящей через центр куба. В направлении, перпендикулярном поверхности, система не имеет ПГУ. В качестве парного потенциала используется обобщенный потенциал ЛД, предложенный авторами [4] для описания межчастичных взаимодействий в металлах. Он имеет следующий вид:

$$V(r_{ij}) = \epsilon \left\{ \frac{m}{n-m} \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^n - \frac{n}{n-m} \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^m \right\}, \quad n > m,$$

где r_0 — ближайшее равновесное расстояние между атомами, а ϵ — их энергия диссоциации. Этот потенциал имеет четыре параметра, чис-

ленные значения которых рассчитаны путем подгонки под такие характеристики соответствующих металлов, как энергия связи, объем и сжимаемость при нулевой температуре.

Атомам динамических слоев, которые в начале процесса находятся в узлах г. ц. к. решетки, задаются скорости согласно распределению Максвелла при заданной температуре. Временная эволюция системы прослеживается путем численного интегрирования уравнений движения атомов по схеме с перешагиванием [5] с временным шагом 2×10^{-3} пс. После уравнивания слоев подложки при заданной температуре на нее помещаются атомы исследуемого металла. Эти атомы могут помещаться на поверхность определенным образом. Задание необходимой температуры системы в процессе моделирования достигается путем масштабирования скоростей частиц подложки.

3. Результаты

Основной целью наших расчетов было определение возможных устойчивых конфигураций малых кластеров Ir и Co на поверхностях соответственно Ir(100) и Co(100) в зависимости от размеров кластера и других условий. На первой стадии МД-эксперимента мы исследовали поведение одиночных атомов на поверхностях Ir и Co. Начальная температура поверхности составляла 20 К и доводилась до ~ 100 К в случае Co и до ~ 200 К в случае Ir. Во всех случаях атомы, помещенные на поверхность, занимали в процессе поверхностной диффузии ближайшие лунки и впоследствии не меняли своих положений в течение времени расчета (до 10 000 временных шагов). Это показывает, что в нашей модели поверхностная диффузия одиночных атомов происходит только до момента попадания их в какую-либо лунку.

Далее было изучено поведение на поверхности системы из двух атомов. Были рассмотрены два случая: 1) атомы помещались на поверхность в виде свободного димера; 2) два атома помещались на поверхность поодиночке.

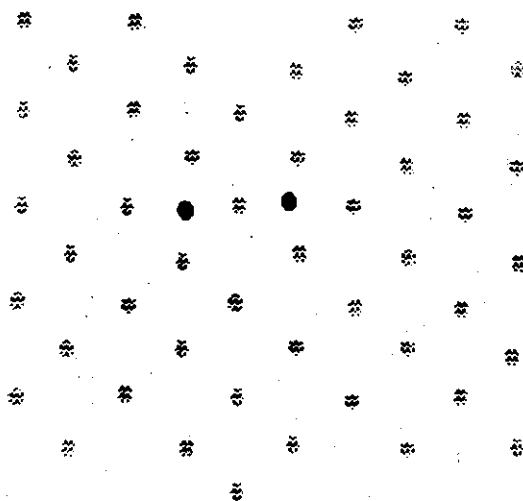


Рис. 1. Димер Ir на поверхности Ir(100) при $T \approx 300$ К. Серыми кружками показаны атомы верхнего слоя подложки, черными — атомы димера

В первом случае свободный димер имеет длину связи, примерно соответствующую удвоенным атомным радиусам (2,5 Å в случае Co и 2,7 Å в случае Ir). В эксперименте это соответствовало бы ситуации, когда димеры непосредственно присутствуют в пучке падающих на поверхность частиц в процессе молекулярно-лучевой эпитаксии. В процессе релаксации на поверхности атомы димера занимали равновесные положения, после чего либо происходила поверхностная диффузия димера вдоль одного из кристаллографических направлений (например, Co_2 , ориентированный пер-

воначально вдоль $[100]$, двигался вдоль направления $[100]$, либо он оставался неподвижным. Данные равновесные положения зависели от исходной ориентации димера на поверхности. В зависимости от исходных ориентаций атомы занимали наиболее «удобные» для них лунки, и после этого длина связи практически не изменялась. Так, при расположении Ig_2 вдоль направления $[100]$ длина связи в нем составляла примерно $3,6 \text{ \AA}$ при температуре 300 K (рис. 1), а вдоль направления $[110]$ — $2,7$ — $2,8 \text{ \AA}$, что соответствует расстоянию между ближайшими лунками на поверхности (100) . Последний результат согласуется с результатами, полученными в эксперименте [2]. Состояние димера с ориентацией вдоль $[100]$, видимо, является метастабильным, хотя мы и не наблюдали его перехода в другое состояние. При ориентировке димера кобальта вдоль направления $[100]$ длина связи в нем составляет около $2,8 \text{ \AA}$, а при расположении вдоль $[110]$ — $2,4 \text{ \AA}$.

Во втором случае на подложку сначала помещался одиночный атом. Через ~ 1000 временных шагов на подложку добавлялся второй атом на расстоянии, примерно равном постоянной решетки данной подложки, т. е. меньшем, чем радиус действия межатомного потенциала. Система была предоставлена самой себе, и в процессе дальнейшей релаксации атомы занимали равновесные положения. В данном случае происходило уменьшение расстояния между атомами и образовывался димер с длиной связи такой же, как и в первом случае. Это показывает, что образовавшиеся на подложке димеры не зависят от способа выбрасывания атомов.

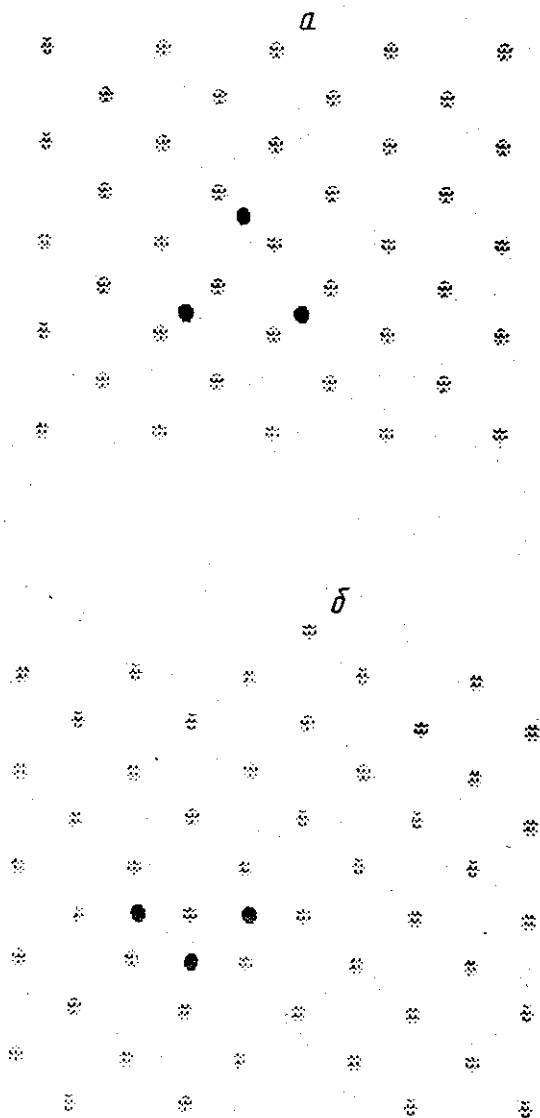


Рис. 2. Тример Ig на поверхности $\text{Ig}(100)$ в начале моделирования (а) и структура, полученная после ~ 1500 временных шагов при $T \approx 70 \text{ K}$ (б)

Следующий этап моделирования заключался в исследовании поведения более сложных кластеров Ig и Co на соответствующих поверхностях. Цепочка из 3 атомов иридия с ориентацией $[110]$ являлась стабильной и не переходила в $2D$ структуру в течение 5000 временных шагов при температуре 400 К. Это согласуется с выводами работы [2], в которой 3-атомная линейная цепочка наблюдалась при температуре 377,5 К 635 раз, а $2D$ — всего 7. В то же время мы наблюдали распад такой же цепочки, но ориентированной вдоль $[100]$, при той же

температуре уже через 500—600 шагов. Это свидетельствует о том, что стабильность кластеров и в данном случае зависела от ориентации тримера относительно кристаллографических осей в подложке. 3-атомный кластер Ig , изначально имевший конфигурацию равностороннего треугольника, переходит в равнобедренный треугольник (рис. 2, *a* и *b*) с расстояниями между вершинами 2,7 и 3,7 Å. Кластер, имевший в начальный момент времени форму квадрата (рис. 3, *a*), затем трансформировался в конфигурацию, изображенную на рис. 3, *b*.

Далее были исследованы 6-атомные цепочки, которые были помещены на поверхность Co и Ig и имели две заданные ориентации: вдоль направлений $[100]$ и $[110]$. При повышении температуры поверхности цепочки, ориентированные вдоль $[100]$, разупорядочивались (в случае Co это происходило даже при низкой температуре — до 100 К и небольшом количестве шагов), в то время как другие цепочки оставались стабильными. При дальнейшем повышении температуры (в случае иридия) происходила фрагментация исходной цепочки на две 3-атомные с той же ориентацией (рис. 4, *a* и *b*) (температура составляла около 500 К).

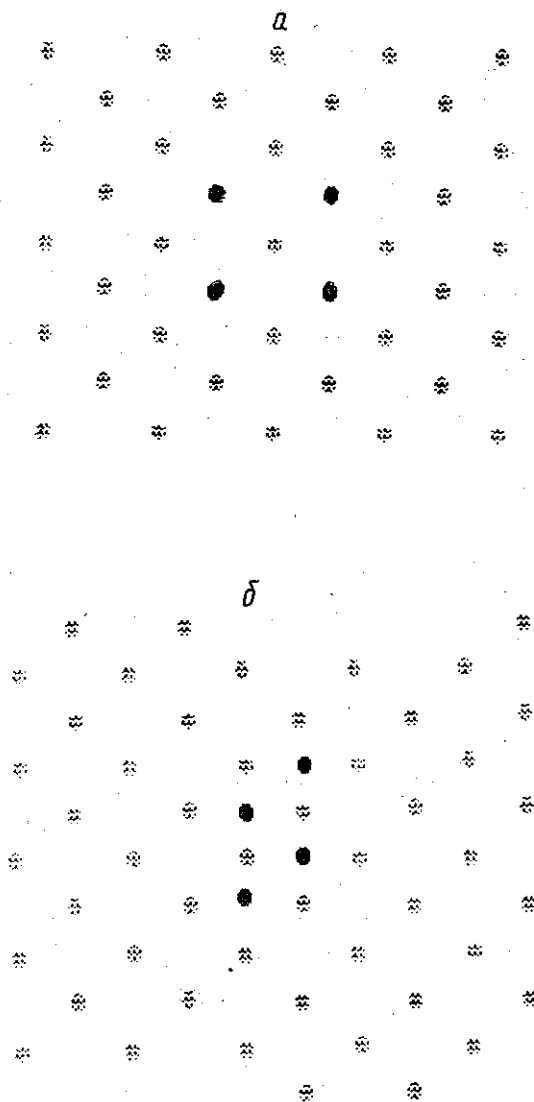


Рис. 3. 4-атомный кластер Ig на поверхности $Ig(100)$ в начальный момент времени (*a*) и после 2900 временных шагов при $T \approx 130$ К (*b*)

Таким образом, результаты проведенного исследования свидетельствуют о том, что МД-моделирование с использованием обобщенного потенциала ЛД позволяет получать данные об устойчивых конфигурациях кластеров на поверхности металлов, аналогичные эксперименту. Показано, что устойчивость кластеров на поверхности кристалла зависит не только от их размеров, но и от ориентации относительно кристаллографических осей подложки. В то же время последовательность вбрасывания атомов на поверхность не влияет на конечную структуру и это подчеркивает, что возникающие в процессе МД-моделирования конфигурации кластеров близки к равновесным.

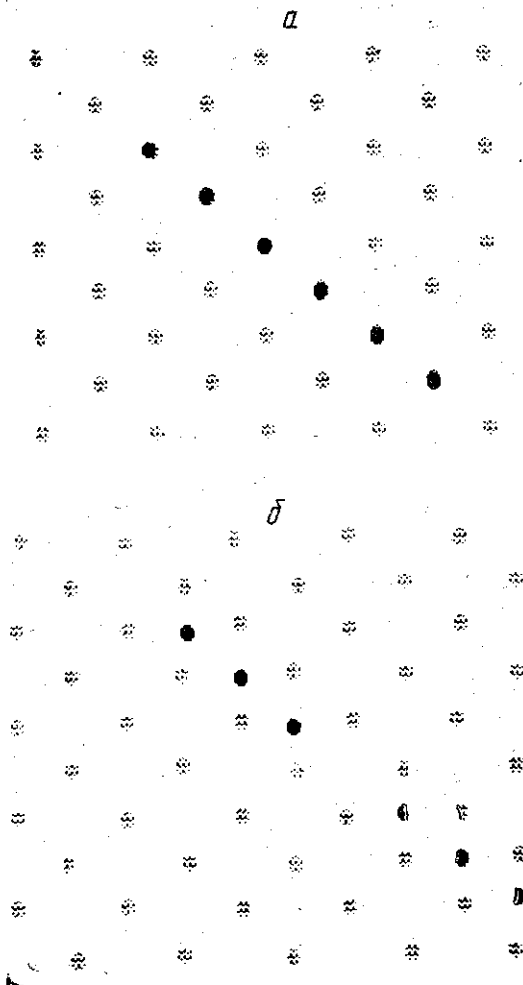


Рис. 4. 6-атомная цепочка Ir, ориентированная вдоль направления $[110]$ подложки в начале моделирования (а) и после ~ 1000 временных шагов (б)

ЛИТЕРАТУРА

1. Schwoebel P. R., Kellog G. L.//Phys. Rev. Lett. 1988. 61. P. 578.
2. Chong-lin Chen, Tien T. Tsong.//Phys. Rev. 1990. B41. P. 12403.
3. Alan F. Wright, Murray S. Daw, Fong C. Y.//Phys. Rev. 1990. B42. P. 9409.
4. Shu Zhen, Davies G. T.//Phys. Stat. Solidi (a) 1983. 78. P. 595.
5. Хокни Р., Иствуд Дж. Численное моделирование методом частиц. М., 1987.

Поступила в редакцию
21.12.94