ИЗУЧЕНИИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУР И РОСТА ТОНКИХ ПЛЕНОК ПРИ ОСАЖДЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КЛАСТЕРОВ НА ПОВЕРХНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

И.Д.ЯДГАРОВ, А.М.РАСУЛОВ, Ж.С.СУЮМОВ, А.Х.РАСУЛОВ

Компьютер моделлаштириш методи асосида паст энергияли кластерларнинг металл монокристаллар юзасига чўкиш ва жойлашиш жараёнининг асосий қонуниятлари ва металлар сиртида кластерларнинг чўкишида наноструктураларнинг ҳосил бўлиш механизмлари ўрганилди.

***Таянч сўзлар**: компьютер модели, кластер, наноструктура, молекуляр динамика усули, ўзаро таъсир, юпқа қатлам, Linked-Cell алгоритми.*

Методом компьютерного моделирования исследованы основные закономерности процесса осаждения кластеров на поверхности металлических монокристаллов при низких энергиях, механизмов образования наноструктур на поверхности металлов при осаждении кластеров и роста тонких плёнок.

***Ключевые слова**: компьютерное моделирование, кластер, наноструктура, метод молекулярной динамики, взаимодействие, тонкие пленки, алгоритм Linked-Cell.*

A report is presented by computer simulation method about progress in the understanding of the properties of metallic nanoparticles, their interaction with surfaces subsequent to low energy slowing down and the properties of nanostructured materials formed with these particles.

***Key words**: computer simulation, cluster, nanostructure, method molecular dynamics, introduction, thin films, Linked-Cell algorithm.*

ВВЕДЕНИЕ

С точки зрения фундаментального естествознания исследования наноструктур позволяют расширить круг экспериментальных и теоретических приемов, традиционно применяемых, с одной стороны, для молекулярных систем, и с другой стороны, при исследованиях твердых тел или жидкостей. Сами наноструктуры при осаждении металлических кластеров эволюционируются: изменяются, растут, сливаются между собой и в конечном результате могут образовать сплошную тонкую плёнку на поверхности. Теоретическое изучение свойств этих плёнок является отдельным направлением, в практическом плане эти тонкие плёнки представляют интерес, например, как защитные покрытия. Поэтому в последние годы все больший интерес экспериментаторов и теоретиков, работающих в области физики взаимодействия атомных частиц с поверхностью твердого тела, вызывает процесс взаимодействия кластерных частиц с поверхностью твердого тела и последующим образованием тонкой плёнки. Непрерывно совершенствующиеся экспериментальные методики позволяют в настоящее время получать уникальную информацию, в частности, уверенно измерять характеристики наноструктур и тонких плёнок на поверхности кристаллов. При увеличении размеров осаждаемых кластеров можно приблизиться к получению одиночных наночастиц на поверхности металлов, уже достаточно активно используемых в новых технологиях

Методы машинного моделирования

Исследование различных явлений с помощью моделирования на компьютерах стало в настоящее время признанным и быстро развивающимся направлением. В табл. 1 показана роль машинного моделирования, т.е. компьютерных экспериментов по сравнению с обычным физическим опытом [1-4]. Как видно из табл. 1, преимущество компьютерных экспериментов по сравнению с физическим опытом значительнее, также оно преобладает над необходимостью использования компьютерных экспериментов в научных исследованиях. Наряду с этим, компьютерные эксперименты - это методы экспериментального исследования именно физических систем, что определяет последовательность их проведения [5-9]. Следует отметить, что секрет успеха компьютерного эксперимента заключается в

такой разработке модели в рамках перечисленных выше этапов, при которой модель достаточно детализирована, чтобы точно воспроизвести важные физические эффекты и всеже не настолько подробно, чтобы сделать расчеты неосуществимыми. Выбор математического аппарата компьютерных экспериментов обуславливается тем, к какому типу принадлежит проводимый эксперимент. В настоящее время в материаловедении имеются пять «чистых» типов компьютерных экспериментов.

1. Метод молекулярной динамики (ММД) предназначен для решения задачи о движении отдельных атомов, описываемых как материальные точки, обладающие массой, в поле сил взаимодействия атомов друг с другом, инерциальных и внешних сил, прилагаемых к ТТ, частью которого являются исследуемые движущиеся атомы. Для рассматриваемых частиц записывается система обыкновенных дифференциальных уравнений динамики Ньютона, для которой обычно решается задача Коши. Начальные условия Коши и граничные условия определяются той физической проблемой, которая исследуется в [7].

2. Вариационный метод (ВМ) используется для определения конфигурации атомов в положении устойчивого или неустойчивого равновесия вблизи дефектов в кристаллической решетке (КР). Он основан на определении координат атомов, при котором суммарная энергия системы становится минимальной. Многочисленные примеры использования ВМ показывают, что он вполне применим для изучения статических атомных конфигураций, связанных с точечными дефектами, имеющими малый объем. Однако он не так хорошо применим к изучению линейных и плоских дефектов и существует тенденция использовать ММД, а не ВМ при изучении, например, дислокаций, дефектов упаковки, границ зерен и трещин [8,9].

3. При расчетах методом Монте-Карло последовательность актов двойного обмена местами частиц генерируется согласно матрице вероятностей условных переходов, которая определяется выбранным потенциалом межчастичного взаимодействия. Конечная цель большинства вычислений по методу Монте-Карло состоит в получении среднего значения данной переменной или распределения значений, которые переменная может принять. В основном этот метод используется для изучения равновесных конфигураций в жидкостях и сплавах, а также выбора начальных условий в ММД [7].

4. В методе развития картин изображения главная цель – генерирование геометрических картин из линий или точек, соответствующих определенной совокупности геометрических связей. Эти расчеты использовались для моделирования вида изображения в автоионном микроскопе при изучении роста несовершенства КР, для генерирования дислокационных линий, связанных с критическим напряжением сдвига для некоторого расположения дислокационных барьеров [3,4].

5. В последнее время для описания процессов, связанных с отжигом и перераспределением дефектов после облучения, все чаще стали использоваться компьютерные модели, математическим аппаратом которых служат уравнения типа химической кинетики. Модели этого метода, получившего название кинетический, являются макроскопическими и предназначены в основном для описания кинетики точечных дефектов и комплексов. Физическая модель данного метода – теория скоростей химических реакций [8].

Теоретического представления и понимания механизмов образования наноструктур с последующим формированием плёнок при осаждении на поверхность кристаллов различных металлических кластеров, предпочтительным является использование первых двух методов. ВМ имеет преимущество перед ММД, так как позволяет без значительных вычислительных затрат получать равновесные конфигурации атомов. Недостаток ВМ в том, что невозможно отследить траектории атомов и, следовательно, поведение всей системы с момента приложения сил воздействия до прихода системы в равновесное состояние. Ограничения на размер вычислительной ячейки (число атомов) и время моделирования являются существенным недостатком ММД и заставляют сузить область задач, которые адресуются ММД.

МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Как мы обсуждали выше в настоящем проекте используется метод молекулярной динамики. С помощью этого метода моделируется динамическое поведение систем многих частиц и наблюдаются их качественные свойства. Поведение систем может описываться гамильтонианом, лагранжианом или непосредственно уравнениями движения Ньютона. В классической механике гамильтониан приводит к различным формам уравнений движения, в частности к уравнению Ньютона:

$$\frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} = \sum_{i \neq j} \frac{F_i(r_{ij})}{m}, \qquad (1)$$

где F_i–сила, действующая на i-й атом со стороны атомов окружения и падающего иона, вычисляется как векторная сумма:

$$\vec{F}_i = -\sum_j \frac{\partial}{\partial r_i} V\left(\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|\right), \qquad (2)$$

и $V(r_{ij}) = V\left(\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|\right)$ – двухчастичный потенциал межатомного взаимодействия.

Решение дифференциального уравнения (1) аналитически получается двойным интегрированием по времени от нуля до t, давая сначала скорости частиц, а затем их координаты. При этом требуется знание не только начальных координат частиц, но и их начальных скоростей. Начальные положения частиц задают вклад потенциальной энергии в полную энергию системы, а скорости определяют вклад кинетической энергии. С заданными начальными условиями система движется по траектории с постоянной энергией в фазовом пространстве.

Метод вложенного атома (Embedded Atom Method) для металлических систем.

Как мы обсуждали выше, парные потенциалы, даже если дополнительно зависимость плотности не может обеспечить адекватное описание металлических систем. Альтернативный простой, но скорее всего реалистический подход к описанию соединения в металлических системах основывается на концепции локальной плотности, которую рассматривают как основную переменную. Это позволяет объяснять зависимость силы индивидуальных связей локальной окружающей среды, которая особенно важна для моделирования поверхностей и дефектов.

Многие методы, которые были предложены в начале 1980-ых годов, имеют различные названия (т.е. метод вложенного атома,g.embedded-атома - EAM, теория эффективной среды, потенциал Файнеса-Цинклера, модель слипания, уточненный эффективный средний потенциал (CEM), и т.д.), (например модель сильной связи, теория эффективной среды), и в результате приводят к следующему выражению для полной энергии системы из N атомов:

$$E_{tot} = \sum_i E_i \qquad E_i = F_i(\rho_i) + \frac{1}{2}\sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}), \quad \rho_i = \sum_{j \neq i} f_j(r_{ij}), \qquad (3)$$

Интерпретация и функциональная форма F, f, и (fi) и зависит от особенностей метода. С точки зрения теории эффективной среды или метода вложенного атома, энергия атома i определяется локальной электронной плотностью в позиции атома, и функции f описывает вклад в электронную плотность межузельного атома i из общего числа всех атомов j. Сумма по функции f - поэтому измеряется локальной электронной плотностью ρ_i (Энергия внедрения, энергия обрезания)

Энергия, связанная F, является энергией, которая связана с положением атома в электронной плотности и описывается функцией ρ.Член парного потенциала (Fi) описывает электростатические вклады. Общую форму потенциала можно рассмотреть как обобщение основной идеи относительно Теории функционала плотности (Density Functional Theory - DFT) - локальная электронная плотность может использоваться для расчета энергий.

Вложенный атом и связанные методы для металлических систем.

В дополнение к наличию всевозможных физических интерпретаций, различные методы отличаются путем функции определения. Некоторые авторы получают функции и параметры из расчета «первых принципов вычислений», другие предполагают функции из согласования параметров с экспериментальными данными. Обычно результаты аналогичны.

Основное преимущество этих методов по потенциалам парной связи - способность описать изменение сильной связи по координате. Увеличение координаты уменьшает силу каждых индивидуальных «связей» и увеличивает длину «связи».

$$E_i = F_i\left(\sum_{j \neq i} f_i(r_{ij})\right) + \frac{1}{2}\sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}), \qquad (4)$$

Чтобы использовать этот потенциал в моделировании MD, мы должны найти силы:

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla}_{r_j} E_{tot} = -\sum_{j \neq i} \left[\frac{\partial F_i(\rho_i)}{\partial \rho_i} \frac{\partial f_j(r_{ij})}{\partial r_{ij}} + \frac{\partial F_j(\rho_j)}{\partial \rho_j} \frac{\partial f_i(r_{ij})}{\partial r_{ij}} + \frac{\partial \phi_{ij}(r_{ij})}{\partial r_{ij}} \right] \frac{\left(\vec{r}_i - \vec{r}_j\right)}{r_{ij}}, \qquad (5)$$

Для расчета расстояния между частицами r_{ij} необходимо вычислить энергию и силы - вычисление почти столь же просто и эффективно как потенциалы парной связи. Потенциал EAM может быть назван как парный потенциал, который зависит от окружающей среды. Отсутствие явных условий для задачи трёх тел, требует проектирования потенциалов для металлов, где ковалентные эффекты важны. В так называемом измененном EAM (MEAM) Баскесом или расширенном EAM (EEAM) Джонсоном, для расчета угловой зависимости функции электронной плотности (ρ_0) вводится локальная симметрия межатомной связи. Потенциалы MEAM разработаны для кубического и плотноупакованных металлов, ковалентной связи Si и Ge. Не так давно разработанные методы Баскесом включают соответствие с MEAM для Ni, Леннарда-Джонса основанной на EAM [26].

Пример потенциала EAM: R.A. Потенциал Джонсона для Ni. Чтобы определить потенциал EAM, мы должны выявить три функции: функцию обрезания F(ρ), потенциал пары связи $\varphi(R_{ij})$, и функцию электронной плотности f. Ниже графически приведены эти функции и их производные для потенциала Johnsona EAM с соответствующими параметрами для Ni (см. рис. 2).

Если F(ρ) - линейная функция ρ, то мы имеем только парный потенциал. Эффекты для многих тел связаны с кривизной функции F(ρ). Для функции F с положительной кривизной и положительным уменьшением f, эффективный потенциал становится более отталкивающим по мере увеличения плотности. Эта тенденция предсказана всеми физическими картинами, которые приводят к этому типу потенциала.

Из рис. 3 видно, что областью применимости ММД является:

1) « квантовый» ММД: область длины– (0-5) нм; шкала времени– (фс – пс)

2) «классический» ММД: область длины– (5-100) нм; шкала времени – (фс – пс)

3) Запись моделирования МД: область длины– (1нм-1мкм); шкала времени– (фс– пс)

В табл.3 приведены работы, в которых впервые был использован ММД:

Следует отметить, что ММД и анализ результатов, описанный в [16-20] до сих пор используется во многих исследованиях современного моделирования МД. Сегодня этим методом успешно исследуются следующие задачи (см. табл.4).

Со времени введения ММД он успешно используется для исследования широкой области задач в различных исследовательских сферах. В работе А.Вухера и Б.Гаррисон в расчетах ММД с использованием многочастичного потенциала методом вложенных атомов (EAM) было проведено моделирование эмиссии кластеров Ag_n при распылении серебра ионами Ar^+ с E=(250-5000) эВ. Для кластеров Ag_3, Ag_4, Ag_5, как показали расчеты, характерны достаточно широкие распределения по энергиям возбуждения, а средние значения внутренней энергии E_{int} соответственно равны 2,9 эВ; 4,5 эВ и 6,1 эВ.

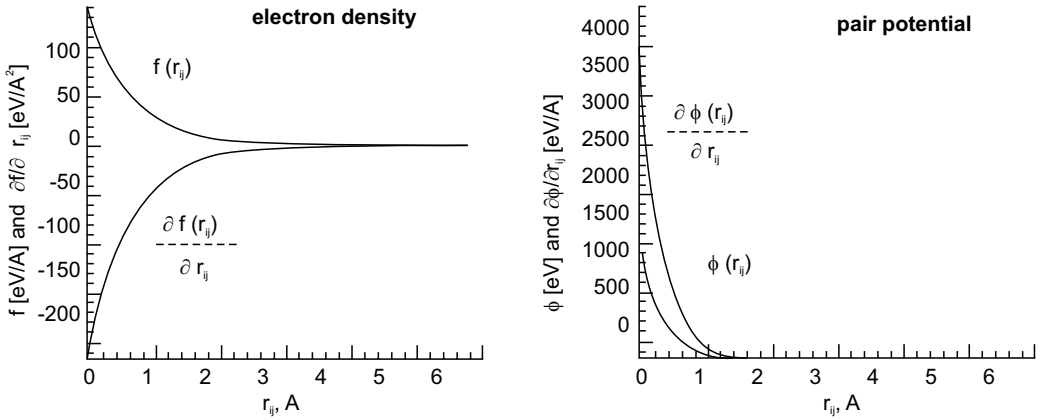

Рис. 2. **Зависимость парного потенциала, электронной плотности и функции обрезания от межатомного расстояния.**

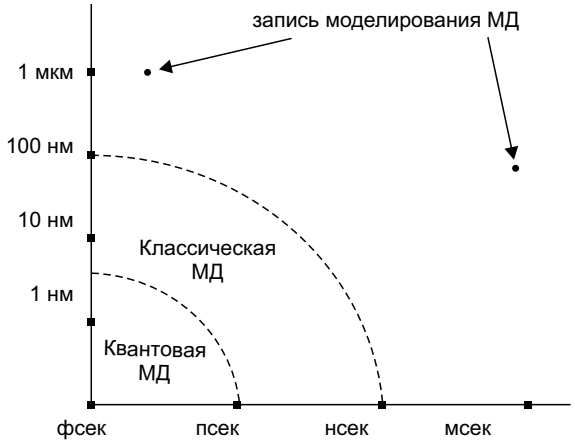

Рис.3. **Область применимости ММД во временной и размерной шкале длины.**

Важным результатом расчетов явилось то, что эти величины существенно не зависят от энергии первичных ионов во всем исследованном диапазоне. Было показано также, что большинство распыленных кластеров нестабильны. При этом среднее время, необходимое кластерам для перехода в стабильное состояние путем последовательной фрагментации отдельных атомов или молекул, практически не зависит от размера кластера и оценивается величиной ~10пс. Использование ММД позволило А. Вухеру и Б. Гаррисон также получить в распределения распыленных димеров Ag по колебательным и вращательным состояниям, причем данные оценки касаются как частиц, рассматриваемых непосредственно после эмиссии («первичных»), так и образовавшихся в процессе мономолекулярной фрагментации более крупных кластеров («вторичных»). Показано, что для распыленных димеров характерны энергии возбуждения порядка нескольких тысяч К, причем внутренние энергии «вторичных» частиц оказываются значительно ниже. В сообщается о МДМ эмиссии кластеров при распылении металлов с использованием потенциала многих тел, разработанного «из первых принципов» Де Присто с сотрудниками. Для конкретного случая серебра в качестве материала мишени показано, что этот потенциал позволяет гораздо более реалистично описать малые кластеры, чем потенциал EAM. В то же время данные работы, в которой коллектив авторов проводит сравнение результатов компьютерного моделирования, полученных в различных группах, свидетельствует о значительной близости данных результатов между собой. Следовательно, в настоящее время можно говорить о некой общей картине процессов образования и эмиссии кластерных частиц под действием ионной бомбардировки, получаемой на основе использования данного метода.

Результаты и обсуждения

При моделировании процессов происходящих на поверхности кристалла, полученные результаты при бомбардировке атомами разных типов, сильно зависят от модели реального кристалла. В модели идеального кристалла каждая частица (или атом) характеризируется только координатами, а в реальном кроме координат учитывается и скорость (импульс) (рис. 4).

Переход от модели идеального кристалла к реальному происходит в 3 этапа:

1. Создание модели идеального кристалла.
2. Дампирование идеального кристалла.
3. Термализация дампированного кристалла до определенной температуры.

На первом этапе с помощью специальной программы создается необходимый тип кристалла. После этого для упрощения последующих расчетов, используются алгоритмы Linked-Cell и Verlet neighbours. На основе этих алгоритмов атомы кристалла можно зафиксировать, распределить по группам, а также определить их соседей. С помощью этих алгоритмов можно решить следующие задачи:

а) выбор потенциала взаимодействия между атомами;

б) перемещение элементарной части кристалла в выбранном направлении;

На втором этапе осуществляется процесс дампирования модели идеального кристалла. На основе этого процесса идеальный кристалл превращается в реальный кристалл с температурой Т = 0 К. В этом случае каждый атом кристалла имеет координату и скорость (импульс). Атомы кристалла двигаются не поступательно, а только колеблются вокруг оси. На третьем этапе происходит процесс термализации дампированному кристаллу с температурой Т = 0 К постепенно передавая энергию разогреваем его до температуры 300К.

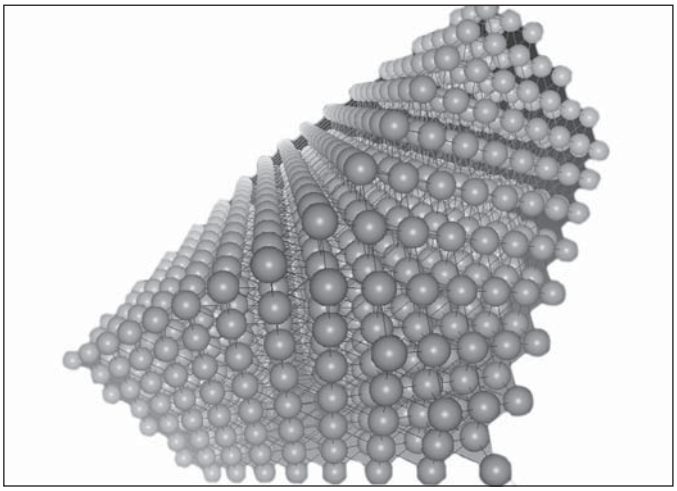

Рис.4. Вид модели кристалла на плоскости (100).

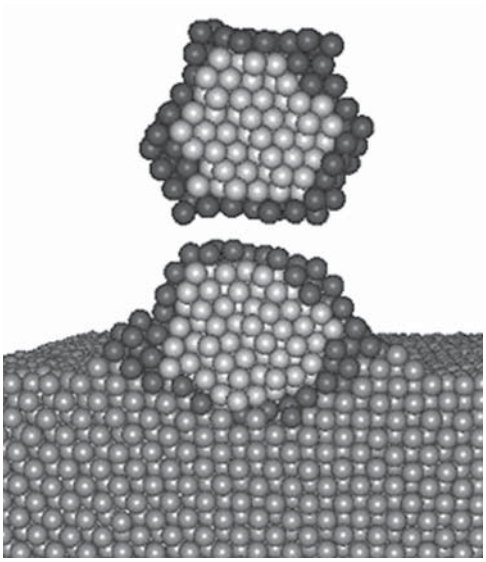

Рис.5. Кластеров $Co_{10}Ag_{201}$ до и после падения в поверхности Ag (100).

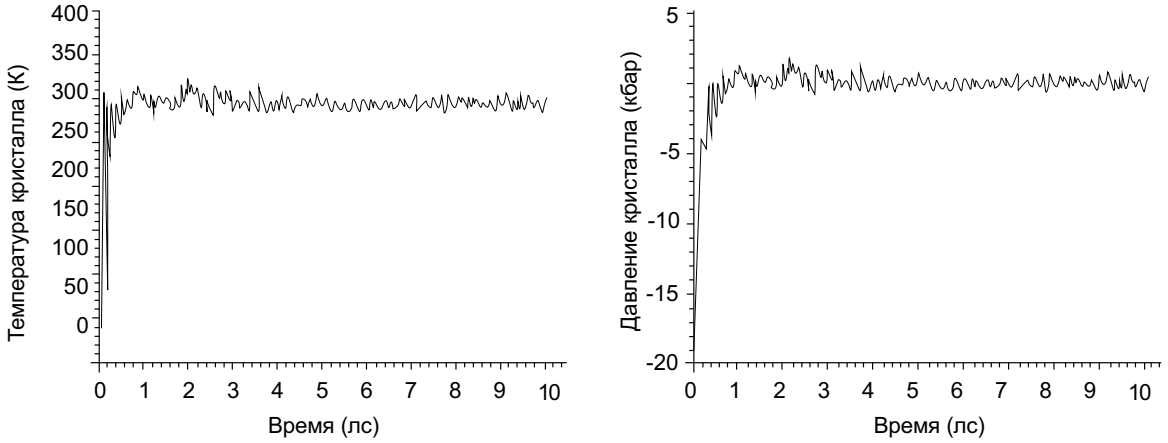

Рис. 6. **Зависимости температуры (а) и давления (б) монокристалла серебра от реального времени.**

Металлические кластеры (Ag_n и Co_n, n=2-18) моделировались компьютерной программой, основанной на методе Монте-Карло и ММД. Сначала определялась равновесная конфигурация при температуре кластера 300К, а затем кластер «разогревался» до более высоких температур. Малые $Co_{10}Ag_{201}$ кластера с начальными (0.25-1.5 eV) энергиями падают на поверхности Ag(100) (рис.5). С увеличением начальных энергий атомов кластеры больше внедряются в кристаллы. При значении энергии E=1.0 eV кластера атомов внедряется во второй слой, а при значении энергии E=1.5 eV внедряется в третьем слое и повторяет структура кристалла.

На рис. 6 приведен график зависимости температуры (а) и давления (б) монокристалла серебра от времени. Из этого графика видно, чтобы кристалл с температурой Т= 300 К пришел к стабильному состоянию необходимо время 5 пс. Известно, что с повышением температуры объем кристалла увеличи-

вается. Поэтому для разных температур соответствующим образом приходится выбирать постоянную кристаллической решетки. Для расчета координат и скоростей атомов кристалла нами использован алгоритм Свопа. Изучались начальная и конечная конфигурации кластеров, структурные факторы от времени, электрон-фононные свойства и корреляционные функции.

Литература:

1. M. Hou, V.S. Kharlamov and E.E. Zhurkin; Phys. Rev. **B66,** 195408-1 (2002)
2. A. Dzhurakhalov, A. Rasulov, T.Van Hoof, M. Hou, The European Physical Journal, **D31**, 53-61 (2004)
3. P. Moskovkin and M. Hou; Eur. Phys. J. **D27,** 231 (2003)
4. B. Degroote, A. Vantomme, H. Pattyn, K. Vanormelingen; Phys. Rev. **B65,** 195401 (2001)
5. B. Degroote, A. Vantomme, H. Pattyn, K. Vanormelingen, M. Hou; Phys. Rev. **B65,** 195402-1 (2001)
6. T. Van Hoof, M. Hou; Eur. Phys. J. **D29**, 33 (2004)
7. Q. Hou, M. Hou, L. Bardotti, B. Prével, P. Mélinon and A. Perez; Phys. Rev. **B62**, 2825 (2000)
8. W.C. Swope, H.W. Andersen, P.H. Berens, K.R. Wilson; J. Chem. Phys. **76**, 1 (1982).
9. D.J. Oh, R.A. Johnson; J. Mater. Res. **3**, 471 (1988); R.A. Johnson, Phys. Rev. **B 39,** 12554 (1989)

Андижон давлат университети,
2013 йил 20 сентябрда қабул қилинган
(Тақризчи: проф. Р.Алиев)