

Влияние температуры на распыление поверхностных металлических кластеров

© Е.В. Пугина, Г.В. Корнич, Г. Бетц*

Запорожский национальный технический университет,
69063 Запорожье, Украина
E-mail: artus@zntu.edu.ua

* Institut für Allgemeine Physik, Technische Universität Wien,
A-1040 Wien, Austria

(Поступила в Редакцию 22 июня 2006 г.)

Выполнено молекулярно-динамическое моделирование распыления кластера, состоящего из 75 атомов меди, с поверхности медной подложки ионами аргона с энергией 200 eV при равновесных температурах мишени 0, 300 и 500 К. Исследовались коэффициенты распыления подложки и кластера, угловые и энергетические распределения распыленных атомов. Обсуждаются механизмы влияния тепловых колебаний атомов на выход распыления поверхностных металлических кластеров.

Исследования выполнены при поддержке Министерства образования и науки Украины (тема ГБ 04314).

PACS: 02.70.Ns, 79.20.Rf, 61.46.+w

1. Введение

В настоящее время одним из наиболее актуальных направлений в исследовании распыления является изучение процессов столкновительного взаимодействия ускоренных частиц с твердым телом на наноразмерном уровне [1], что представляет интерес для современного материаловедения [1–4], биомолекулярных технологий [5,6], управляемой наноразмерной модификации поверхностей [7–9] и гетерогенного катализа [10]. Развитие каскада атомных столкновений в наноразмерной ограниченной области, которую представляет собой поверхностный кластер, исследовалось ранее [11–15] в рамках метода молекулярной динамики (МД) при равновесной температуре бомбардируемых систем, близкой к 0 К [16]. Однако известно, что тепловыми колебаниями атомов обусловлен ряд эффектов, оказывающих влияние на выход распыления мишени [17], и неясно, можно ли пренебрегать ими при моделировании распыления наноразмерных структур. Кроме того, границы применимости классического метода МД [18] во многих случаях вызывают критическое отношение к результатам МД моделирования низкотемпературных систем. Для оценки влияния температуры на распыление поверхностных металлических кластеров выполнено МД моделирование распыления одиночного медного кластера, состоящего из 75 атомов (Cu_{75}), с (100) поверхности подложки Cu ионами аргона с энергией 200 eV при равновесных температурах мишени 0, 300 и 500 К.

2. Методика моделирования

Взаимодействие атомов меди описывалось многочастичным потенциалом [19], при больших энергиях непосредственно подсоединенным к потенциалу Борна–Майера [20], взаимодействие ионов аргона с атомами меди — потенциалом Зиглера–Бирзака–Литмарка [18].

Интегрирование уравнений движения производилось методом Верлета [16] с переменным шагом по времени [20]. Подложка в каждом случае моделировалась бездефектным монокристаллом меди с бомбардируемой поверхностью (100), содержащим 3438 атомов в пяти слоях. Предварительная подготовка атомной конфигурации кластера Cu_{75} и подложки осуществлялась отдельно. При подготовке подложки начальные скорости атомов выбирались в соответствии с распределением Максвелла–Больцмана при заданной температуре [21], на этапе релаксации подложки использовался термостат Берендсена [22]. Подготовка кластера Cu_{75} производилась согласно МД алгоритму, описанному в [23]. При создании двухобъектной системы кластер–подложка свободный кластер Cu_{75} (рис. 1) располагался над поверхностью подложки таким образом, что несколько его атомов пропадали в область взаимодействия с подложкой [11–15]. При этом средняя кинетическая энергия атомов подложки соответствовала равновесной температуре мишени, а средняя кинетическая энергия атомов кластера Cu_{75} — температуре, близкой к 0 К,

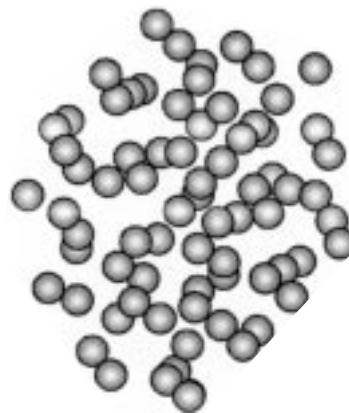


Рис. 1. Структура свободного кластера Cu_{75} .

во избежание смачивания кластером подложки [24], фрагментации кластера на поверхности подложки [25] и обмена атомами между кластером и подложкой [24,25].

Свободная релаксация двухобъектной системы кластер–подложка рассчитывалась в течение 120 ps, в процессе которой алгоритм термостата применялся только по отношению к атомам подложки. Нагрев кластера осуществлялся непосредственно через взаимодействие с атомами подложки. На протяжении релаксации мишени на каждом шаге по времени вычислялись значения „мгновенной температуры“ кластера T_{clus} и подложки T_{sub} [24], выраженные через средние кинетические энергии атомов: $T = \sum_{i=1}^m m_i v_i^2 / 3k_B n$, где m_i – масса атома, v_i – скорость атома, k_B – постоянная Больцмана, n – полное число атомов в подсистеме (в кластере или в подложке).

На рис. 2 представлены зависимости изменения температур $T_{clus}(t)$ и $T_{sub}(t)$ от времени на протяжении релаксации системы при равновесных температурах 300 и 500 К. На каждом графике $T_{clus}(t)$ в интервале времени 5–15 ps наблюдается температурный пик, что согласуется с результатами, полученными в [24] для Cu-кластера на подложке Au. Сильные флуктуационные отклонения $T_{clus}(t)$ от равновесной температуры в данном случае связаны с малым числом атомов в кластере. Этот температурный пик является следствием увеличения кинетической энергии атомов поверхностного кластера при перестройке его структуры в соответствии со структурой поверхности подложки — явлением, наблюдаемым в аналогичных системах кластер–подложка: Cu–C [11–15], Ag–C [26], Cu–Cu [25,27,28], Au–Cu [24], Cu–Au [27]. При всех моделируемых значе-

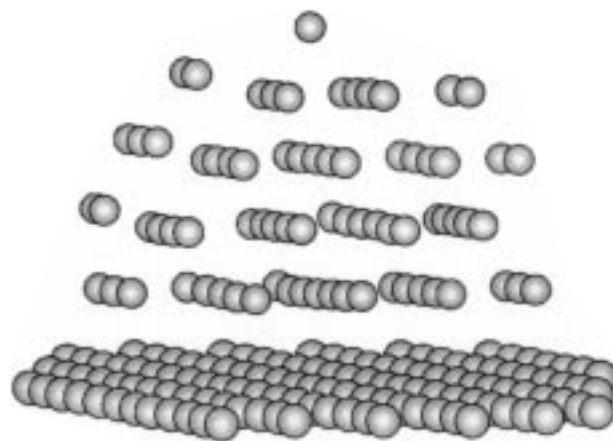


Рис. 3. Структура кластера Cu_{75} на (100) поверхности медной подложки.

ниях равновесной температуры мишени атомная структура кластера Cu_{75} изменялась под влиянием взаимодействия с подложкой и приобретала упорядоченность (рис. 3). Перестройка кластера сопровождалась формированием атомных цепочек, ориентированных вдоль направлений $\langle 110 \rangle$ монокристалла меди, соответствующих наиболее открытым направлениям в структуре поверхностного кластера.

При каждой равновесной температуре было выполнено 2000 испытаний нормально падающими относительно поверхности подложки ионами аргона с энергией 200 eV. Каждое новое испытание моделировалось на исходной системе кластер–подложка. Начальные координаты бомбардирующего иона выбирались по закону случайных чисел, причем моделировались только те испытания, в которых максимально возможная энергия по крайней мере одного парного взаимодействия ион–атом кластера была не менее 37 eV, что по предварительным оценкам позволяло учесть до 99% случаев, приводящих к распылению атомов кластера [13]. Развитие каждого столкновительного каскада рассчитывалось в течение 2 ps. Атом кластера регистрировался как распыленный, если по истечении времени моделирования каскада он не взаимодействовал ни с атомами сохранившейся поверхностной наноструктуры, ни с атомами подложки.

3. Результаты моделирования и их обсуждение

3.1. Коэффициенты распыления. Модельные значения коэффициента распыления поверхностного кластера Cu_{75} Y_{clus} (atoms/ion), доли атомов в димерах от общего количества распыленных атомов кластера Y_{dimer} (relative units) и коэффициента распыления подложки Y_{sub} (atoms/ion) представлены в таблице. Видно, что с ростом температуры наблюдается увеличение выхода распыления как кластера атомов Cu_{75} , так и атомов подложки. В рамках модели распыление подложки происходит главным образом вследствие распространения

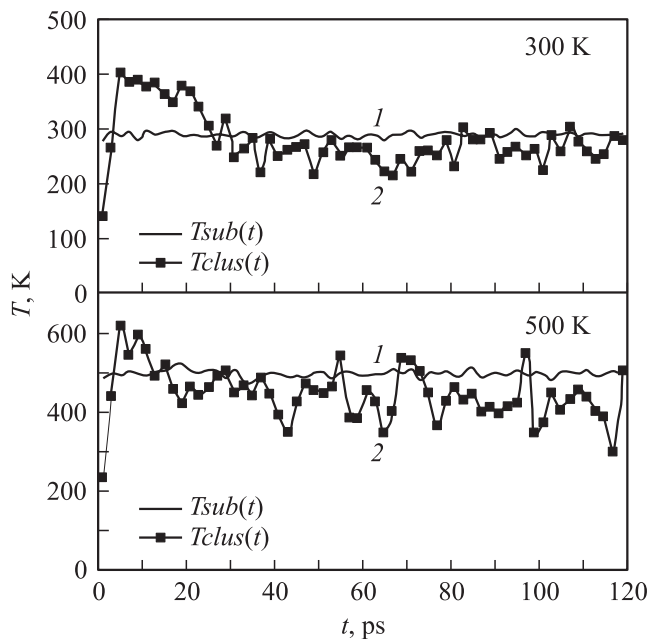


Рис. 2. Изменение температуры кластера и подложки в процессе релаксации двухобъектной системы: 1 — температура подложки, 2 — температура кластера.

Температурная зависимость коэффициентов распыления атомов поверхностного кластера Cu_{75} и медной подложки

Коэффициенты распыления	0 К	300 К	500 К
Y_{clus} , atoms/ion	2.11	3.05	5.32
Y_{sub} , atoms/ion	2.21	2.94	3.52
$Y_{\text{dimer}}/Y_{\text{clus}}$	0.22	0.19	0.17

столкновительного каскада из области кластера в глубь монокристалла (прямое взаимодействие бомбардирующих ионов с подложкой не моделировалось) [29,30]. С ростом температуры тепловые колебания атомов сильно сокращают последовательности атомных столкновений [17], уменьшается передача энергии бомбардирующего иона в глубь подложки, поэтому столкновительно-каскадные процессы вблизи границы раздела кластер-подложка протекают более интенсивно, что приводит к увеличению Y_{sub} .

Сокращение последовательностей атомных столкновений ведет также к уменьшению оттока энергии из области кластера, вследствие чего наблюдается увеличение Y_{clus} . Кроме того, увеличению Y_{clus} способствует уменьшение энергии связи атомов кластера, значение которой изменяется от 3.3 при 0 К до 2.8 eV при 500 К. Энергия связи оценивалась для атомов кластера, имеющих наибольшую вероятность распыления, т.е. внешних атомов кластера [13]. Оценка осуществлялась с помощью расчета разности потенциальных энергий полного кластера Cu_{75} и кластера Cu_{75} без соответствующего атома и без учета релаксации кластера. Из рис. 4 видно, что данный результат согласуется с тенденцией смещения максимума распределения распыленных атомов по энергиям в сторону меньших энергий с ростом температуры. При этом положение максимума согласно линейной каскадной теории (изложенной, например, в [31]) соответствует $U_b/2$, где U_b — поверхностная энергия связи распыляемого атома. Таким образом, развитие каскада столкновений атомов в кластере, по крайней мере частично, качественно согласуется с известными теоретическими представлениями.

Температурное увеличение Y_{clus} и Y_{sub} сопровождается незначительным, но стабильным уменьшением доли димеров в потоке распыленного вещества Y_{dimer} . Предполагая, что эмиссия многоатомных конгломератов при распылении поверхностных металлических кластеров происходит по механизму двойных столкновений, как при распылении объемных металлов с плоской свободной поверхностью, имеем, что димеры и большие многоатомные частицы формируются из атомов, распыленных в одном направлении независимо друг от друга. При этом их относительная кинетическая энергия должна быть меньше их энергии связи [20]. В этом случае к уменьшению Y_{dimer} могло привести увеличение кинетической энергии распыленных атомов кластера, однако результаты моделирования свидетельствуют о

температурном росте Y_{clus} в области меньших энергий с одновременным снижением вклада высокоэнергетических атомов (рис. 4), что согласуется в [17]. Следовательно, уменьшение Y_{dimer} является следствием снижения доли атомов, распыленных в одном направлении, т.е. следствием возрастания хаотичности в направлениях вылета распыляемых атомов кластера.

3.2. Полярное распределение распыленных атомов кластера. Полярное распределение вероятности распыления атомов кластера Cu_{75} с поверхности (100) медной монокристаллической подложки представлено на рис. 5, где $dY/d\varphi$ — дифференциальный коэффициент распыления атомов кластера, φ — полярный угол, отсчитываемый от нормали к поверхности подложки. Полярный максимум вероятности распыления поверхностных кластеров впервые был обнаружен при исследовании распыления кластеров меди с поверхности графита и приходился на угол 90° . Такое положение полярного максимума объясняется движением большей части распыленных атомов кластера в направлениях, параллельных поверхности подложки, что является результатом открытой для распыления боковой поверхности кластеров [13].

В системе кластер-подложка Cu–Cu при 0 К на полярном распределении наблюдается смещение максимума в область меньших углов ($\sim 75\text{--}80^\circ$), так как атомы

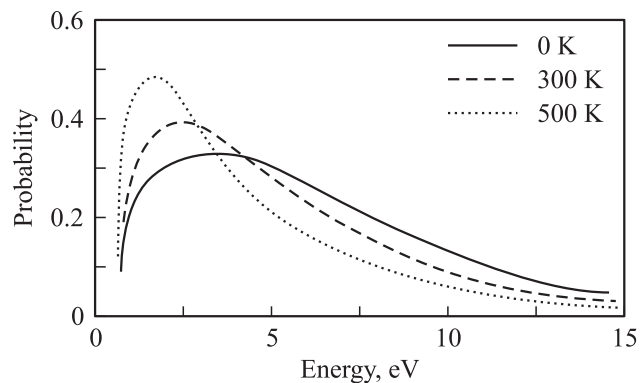


Рис. 4. Статистическое распределение по энергии распыленных атомов кластера Cu_{75} с поверхности медной подложки.

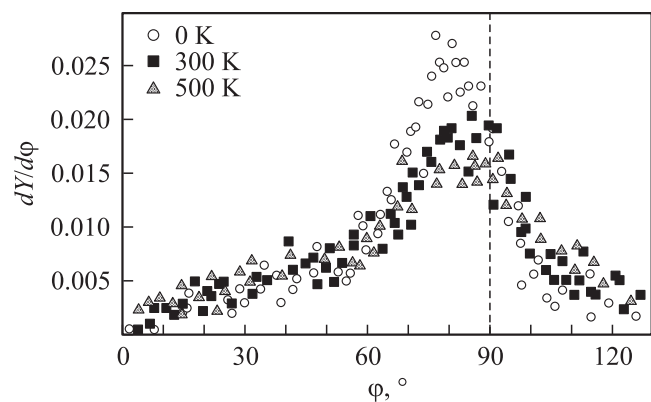


Рис. 5. Полярное распределение распыленных атомов кластера Cu_{75} с поверхности медной подложки.

Cu-кластера, распыленные под полярными углами, близкими к 90° , имеют высокую вероятность проникновения в Cu-подложку или адсорбции на ней вследствие сильного взаимодействия с подложкой [29,30]. При комнатной температуре и выше эффект отклонения максимума от 90° в системе кластер-подложка Cu-Cu практически не проявляется (рис. 5). Положение полярного максимума на 90° при температурах выше комнатной в системе кластер-подложка Cu-Cu объясняется тем, что под влиянием тепловых колебаний структуры эффективная высота поверхностного кластера Cu_{75} уменьшается (от 0.44 при 0 K до 0.36 nm при 500 K), вследствие чего уменьшаются высоты вылета атомов кластера относительно уровня поверхности подложки и подложка притягивает не только атомы, движущиеся под полярными углами, близкими к 90° , но и атомы, движущиеся под меньшими полярными углами ($60-80^\circ$), искривляя при этом их траектории в сторону поверхности (в сторону 90°). Кроме того, дополнительные испытания, в ходе которых исследовалось движение единичных атомов Cu над поверхностью (100) Cu-подложки, показали, что влияние подложки на атом усиливается с уменьшением энергии движущегося атома, поэтому усиление влияния подложки на распыленные атомы кластера происходит также вследствие температурного роста Y_{clus} в области меньших энергий (рис. 4).

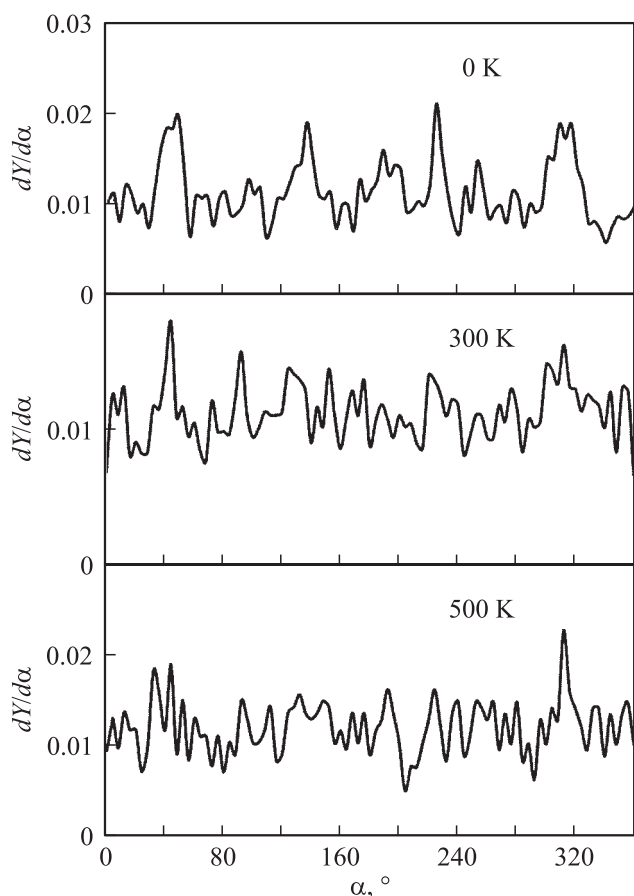


Рис. 6. Азимутальное распределение распыленных атомов кластера Cu_{75} с поверхности медной подложки.

3.3. Азимутальное распределение распыленных атомов кластера. На рис. 6 представлена угловая азимутальная зависимость вероятности распыления атомов кластера Cu_{75} . Отсчет азимутального угла производился по часовой стрелке в плоскости (100) поверхности подложки от направления [100]. Азимутальное распределение распыленных атомов кластера Cu_{75} при 0 K имеет максимумы через каждые 90° вдоль направлений $\langle 110 \rangle$, соответствующих наиболее открытым плотноупакованным направлениям структуры кластера на медной монокристаллической подложке (100). При 300 K азимутальное распределение сохраняет свойство периодичности, однако относительная интенсивность проявления азимутальных максимумов заметно уменьшается. При 500 K периодичность азимутального распределения полностью отсутствует, несмотря на сохранение упорядоченности структуры поверхностного кластера Cu_{75} (рис. 3).

Снижение интенсивности проявления азимутальных максимумов с ростом температуры обусловлено, во-первых, ростом хаотичности движения распыляемых атомов кластера, на которое указывает стабильное температурно-зависимое уменьшение Y_{dimer} (см. таблицу), и, во-вторых, дефокусированием распыленных атомов кластера подложкой [29], что согласуется с влиянием температуры на полярное распределение распыленных атомов кластера, описанное выше.

4. Заключение

Результаты МД моделирования распыления кластера Cu_{75} с поверхности (100) медной подложки ионами аргона с энергией 200 eV в интервале температур от 0 до 500 K показали, что под влиянием тепловых колебаний атомов кластера имеют место увеличение коэффициента распыления Y_{clus} , температурный рост вклада в Y_{clus} распыленных атомов с низкими энергиями при одновременном уменьшении доли высокоэнергетических атомов, уменьшении доли димеров в потоке распыленного вещества, а также снижении интенсивности проявления азимутальных максимумов вероятности распыления. Кроме того, с ростом температуры отмечается усиление влияния подложки на распыленные атомы кластера. При комнатной температуре тепловые колебания атомов не оказывают существенного влияния на результаты моделирования (Y_{clus} увеличивается на 30%, а интенсивность азимутальных максимумов вероятности распыления снижается в среднем на 20%), тогда как при 500 K эффекты, связанные с увеличением температуры, оказывают существенное влияние на распыление кластера (Y_{clus} увеличивается вдвое, периодичность на азимутальном распределении отсутствует).

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность В.В. Погосову за участие в обсуждении идей, положенных в основу представленной работы.

Список литературы

- [1] L.C. Feldman, G. Lüpke, N.H. Tolk, R. Lopez, R.F. Haglund, jr., T.E. Haynes, L.A. Boatner. Nucl. Instr. Meth. B **212**, 1 (2003).
- [2] A.V. Krasheninnikov, K. Nordlund. Nucl. Instr. Meth. B **216**, 355 (2004).
- [3] H. Yamamoto, T. Saito. Nucl. Instr. Meth. B **206**, 42 (2003).
- [4] M. Sammalkorpi, A.V. Krasheninnikov, A. Kuronen, K. Nordlund, K. Kaski. Nucl. Instr. Meth. B **228**, 142 (2005).
- [5] J.A. Collins, C. Xirouchaki, R.E. Palmer, J.K. Heath, C.H. Jones. Appl. Surf. Sci. **226**, 179 (2004).
- [6] C. Xirouchaki. Vacuum **73**, 123 (2004).
- [7] I. Yamada, J. Matsuo, N. Toyoda. Nucl. Instr. Meth. B **206**, 820 (2003).
- [8] A. Kirkpatrick. Nucl. Instr. Meth. B **206**, 830 (2003).
- [9] N. Toyoda, J. Matsuo, I. Yamada. Nucl. Instr. Meth. B **216**, 379 (2004).
- [10] U. Heiz, A. Sanchez, S. Abbet, W.-D. Schneider. EPJ D **9**, 35 (1999).
- [11] Г.В. Корнич, Г. Бетц, В.И. Запорожченко, А.И. Бажин. Изв. РАН Сер. физ. **68**, 304 (2004).
- [12] Г.В. Корнич, Г. Бетц, В.И. Запорожченко, Е.В. Пугина. Письма в ЖТФ **30**, 13 (2004).
- [13] G.V. Kornich, G. Betz, V. Zaporozhchenko, A.I. Bazhin, F. Faupel. Nucl. Instr. Meth. B **227**, 261 (2005).
- [14] G.V. Kornich, G. Betz, V. Zaporozhchenko, K.V. Pugina, F. Faupel. Nucl. Instr. Meth. B **218**, 41 (2005).
- [15] Г.В. Корнич, Г. Бетц, В.И. Запорожченко, Ф. Фаупел, Л.И. Лозовская. ФТТ **47**, 1907 (2005).
- [16] J.M. Haile. Molecular Dynamics Simulation — Elementary Methods. Wiley-Interscience, N. Y. (1992). 273 p.
- [17] R. Behrisch, W. Eckstein. Nucl. Instr. Meth. B **82**, 255 (1993).
- [18] W. Eckstein. Computer Simulation of Ion-Solid Interactions. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1991). 296 p.
- [19] H. Gades, H.M. Urbasek. Nucl. Instr. Meth. B **69**, 232 (1992).
- [20] G. Betz, W. Husinsky. Nucl. Instr. Meth. B **102**, 281 (1995).
- [21] G. Betz, R. Kirchner, W. Husinsky, F. Rudenauer, H.M. Urbassek. Radiat. Eff. Defects in Solids **130–131**, 221 (1994).
- [22] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. Gunsteren, A. DiNola, J.R. Haak. J. Chem. Phys. **81**, 3684 (1984).
- [23] G. Betz, W. Husinsky. Nucl. Instr. Meth. B **122**, 311 (1997).
- [24] H. Lei, Q. Hou, M. Hou. Nucl. Instr. Meth. B **164–165**, 537 (2000).
- [25] L.K. Zang, Z.Y. Pan, Y.X. Wang, Q. Wei, L. Zhou, T.J. Liu, Z.J. Li. Nucl. Instr. Meth. B **228**, 16 (2005).
- [26] H. Pafii-Tabar, H. Kamiyama, M. Cross. Surf. Sci. **385**, 187 (1997).
- [27] Y. Xu, Z.Y. Pan, Y.X. Wang. Mod. Phys. Lett. B **15**, 455 (2001).
- [28] K. Meinander, K. Nordlund, J. Keinonen. Nucl. Instr. Meth. B **242**, 161 (2006).
- [29] Е.В. Пугина, Г.В. Корнич, Г. Бетц. Изв. РАН. Сер. физ. **70**, 792 (2006).
- [30] Е.В. Пугина, Г.В. Корнич, Г. Бетц. Поверхность **6**, 93 (2006).
- [31] Распыление твердых тел ионной бомбардировкой: Физическое распыление одноэлементных твердых тел / Под ред. Р. Бериша. Мир, М. (1984). 320 с.