

01;05

Кинетическое моделирование роста кластеров меди различной высоты в подповерхностных слоях свинца

© Д.В. Куликов, М.Н. Лубов, Ю.В. Трушин, В.С. Харламов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: kulikov@theory.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 18 мая 2015 г.

Теоретически исследовался рост подповерхностных медных кластеров разной формы и высоты в свинце при осаждении атомов меди. Проведены расчеты высот и радиусов кластеров. Из сравнения с экспериментальными данными выявлено, что существенные различия высот кластеров разной формы определяются величинами удельных упругих энергий на границах разделов "кластеры меди–свинец".

В работах [1,2] экспериментально исследовался рост захороненных кластеров одного материала в подповерхностных областях другого. Такая задача является важной как с точки зрения возможного применения, например для создания магнитных наноструктур, так и для исследования фундаментальных механизмов роста в подобных системах. В работе [1] было получено, что за время около 56 с при осаждении меди на подложку свинца при комнатной температуре в основном образуются подповерхностные медные кластеры круглой или шестиугольной формы (наблюдается еще малая концентрация прямоугольных кластеров). При этом у кластеров примерно одинаковые линейные размеры 16–18 nm в плоскости подложки, так что они могут быть описаны средним радиусом R в пределах от 8 до 9 nm. Кроме того, кластеры имеют разную высоту h в пределах от 1.5 до 3 nm. При этом кластеры круглой формы имеют меньшую высоту (в среднем около 1.6 nm), чем шестиугольные (около 2.7 nm). Следовательно, кластеры можно приблизительно представить цилиндрами радиусом R и высотой h .

В работах [3–7] теоретически изучались закономерности формирования подповерхностных нанообъектов в меди и была разработана физическая модель роста подповерхностных кобальтовых кластеров

цилиндрической формы при осаждении кобальта на медную подложку. Методом компьютерного моделирования были определены радиусы и высоты таких кластеров для различных времен осаждения и получено удовлетворительное согласие с экспериментом [2].

В данной работе на основании развитого в [3–7] кинетического моделирования формирования захороненных кластеров исследуется рост подповерхностных кластеров меди в свинце с учетом физических причин, приводящих к различным величинам высот этих кластеров.

Для описания изменения радиуса $R(t)$ и высоты $h(t)$ медных кластеров в свинце в соответствии с физической моделью, предложенной в [7], рассматриваются процессы присоединения атомов меди к различным слоям в растущих кластерах и их вероятности. Присоединение атома меди к кластеру снизу, т.е. к его нижнему слою (вероятность P), ведет к росту высоты $h(t)$, а присоединение атома меди к боковой поверхности верхнего слоя кластера (вероятность $(1-P)$) увеличивает его латеральный размер (т.е. $R(t)$). В [7] были получены зависимости: скорости изменения радиуса кластера $dR(t)/dt \sim (1-P)$ и скорости изменения высоты $dh(t)/dt \sim P/R^2(t)$. В свою очередь, вероятность P , как и в [7], определяется следующим выражением:

$$P = \frac{\nu_2}{\nu_1 + \nu_2}, \quad (1)$$

где ν_1 и ν_2 — частоты присоединения атомов примеси к верхнему (1) и нижнему (2) слоям;

$$\nu_j = \nu_D \exp\left(-\frac{\Delta U_j}{kT}\right), \quad (2)$$

$$\Delta U_j = \Delta E_j^{el} - \Delta E_j + \Delta E_j^D(h). \quad (3)$$

Величины ΔU_j — изменения энергии системы „кластер меди — атом меди“ при присоединении атома к слою $j = 1, 2$; ν_D — частота Дебая, T — температура, k — постоянная Больцмана. Величины ΔE_j^{el} — изменения упругой энергии системы „кластер меди–атом меди“ за счет увеличения площади поверхности кластера при присоединении атома примеси к слою j кластера. Из [7–9] имеем

$$\Delta E_1^{el} = \varepsilon^{el} \frac{R(t)}{2h(t)}, \quad \Delta E_2^{el} = \varepsilon^{el} \frac{2h(t)}{R(t)}, \quad (4)$$

где ε^{el} — удельная упругая энергия на границе раздела „кластер примеси–материал подложки“. Величина ΔE_j — выигрыши в потенци-

альной энергии системы „кластер меди–атом меди“ за счет увеличения числа связей одинаковых атомов Cu–Cu и Pb–Pb и уменьшения числа связей разных атомов Cu–Pb при присоединении атома меди к слою j в кластере. Величины $\Delta E_j^D(h)$ — добавочные энергии, эффективно учитывающие диффузию атома меди к нижним слоям кластера ($j = 2$), что затрудняет рост толстых кластеров, зависящие от высоты кластера $h(t)$. При этом для верхнего слоя кластера $\Delta E_1^D(h) = 0$ eV.

Оценив указанные величины, определяющие изменение в энергиях ΔU_j , можно найти вероятности присоединения атомов меди к различным слоям кластера, откуда рассчитать размеры кластеров.

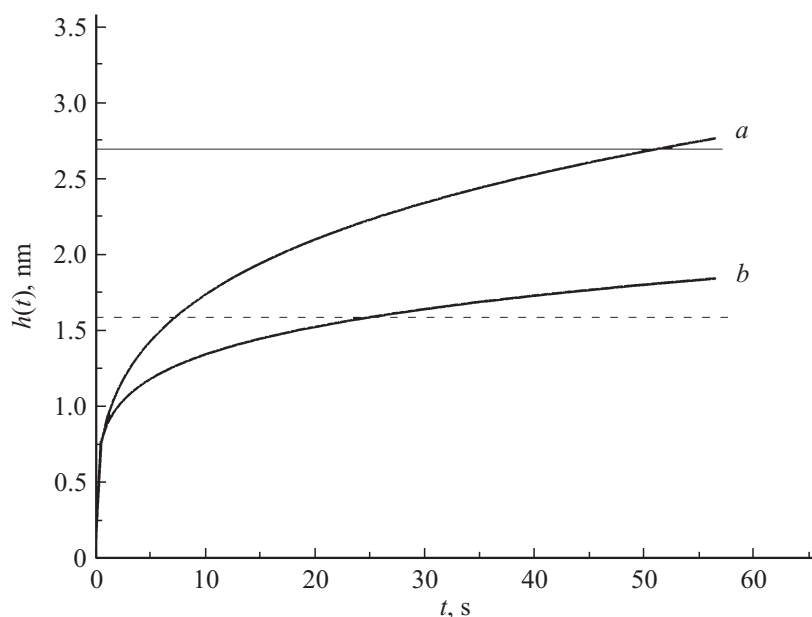
Добавочная энергия $\Delta E_2^D(h)$, эффективно учитывающая диффузию атома меди к нижним слоям кластера высотой $h(t)$, аналогично работе [7], была оценена из совпадения результатов расчетов высот кластеров с экспериментальными данными как $\Delta E_2^D(h) = 0.03 \cdot (h/a)$ eV, где a — среднее межатомное расстояние в свинце.

Для кластеров меди в свинце в литературе отсутствуют значения величин энергий ΔE_j . Поэтому в расчетах они варьировались, и было получено, что изменение этих энергий не оказывает значительного влияния на размеры кластеров вне зависимости от j , и энергии ΔE_j были выбраны равными среднему между энергиями когезии чистых меди и свинца в расчете на одну связь $\Delta E_j = 0.23$ eV [10], что близко к значениям этих энергий для пары Co–Cu [7].

Максимальная величина удельной упругой энергии ε^{el} на границе раздела „кластер меди–свинец“ может быть оценена без учета релаксации атомов в свинце и в кластере, аналогично работе [3], следующим образом:

$$\varepsilon^{el} \approx \Delta\Omega E\gamma. \quad (5)$$

Здесь $\Delta\Omega \approx 1.8 \cdot 10^{-23}$ см³ — разница атомных объемов меди и свинца [11,12], $E = 1.6 \cdot 10^{10}$ Па — модуль Юнга в объеме свинца [12], а $\gamma \approx 27\%$ — относительная деформация в свинце без учета релаксации на границе свинца и кластера меди [11,12]. Подставляя эти численные значения в (5), получим $\varepsilon^{el} \approx 0.5$ eV. При этом кинетические расчеты показали, что после окончания осаждения меди на свинец (к моменту времени $t^* = 56$ s) при $\varepsilon^{el} = 0.5$ eV размеры кластера составляют $R(t^*) = 7.8$ nm, $h(t^*) = 2.8$ nm, что близко к средним экспериментальным величинам $R(t^*) \approx 8$ nm и $h(t^*) \approx 2.7$ nm для кластеров шестиугольной формы [1].



Зависимости расчетных высот кластеров $h(t)$ от времени при разных значениях удельной упругой энергии на границе раздела „кластер меди–свинец“ ε^{el} : a — $\varepsilon^{el} \approx 0.5$ eV, b — $\varepsilon^{el} \approx 0.1$ eV. Горизонтальные линии — значения высот кластеров из эксперимента [1] к моменту времени $t^* = 56$ s: сплошная линия — шестиугольных кластеров; пунктирная линия — круглых кластеров.

Однако высоты кластеров круглой формы (см. [1], $h(t^*) \approx 1.6$ nm) отличаются от высот кластеров шестиугольной формы (см. [1], $h(t^*) \approx 2.7$ nm), поэтому предположим, что для этих кластеров могут быть отличными величины, входящие в выражение (5) из-за структурных особенностей упругих полей около формирующихся кластеров. В литературе такие детальные данные отсутствуют, поэтому можно проварьировать величину ε^{el} с учетом релаксации атомов кластера и подложки для того, чтобы оценить ее влияние на размеры кластера. Изменяя величину ε^{el} , получаем, что при $\varepsilon^{el} = 0.1$ eV (приблизительно равно значению для пары медь–кобальт $\varepsilon^{el} = 0.085$ eV, см. [3]) размеры кластера получаются $R(t^*) = 9.5$ nm, $h(t^*) = 1.8$ nm

(близко к экспериментальным значениям [1] для кластеров круглой формы).

Зависимости высот кластеров от времени при разных значениях ε^{el} вместе с экспериментальными значениями высот изображены на рисунке. Видно влияние величины удельной упругой энергии на границе раздела „кластер меди–свинец“ ε^{el} на зависимости высот $h(t)$ для кластеров разной формы, что может быть объяснено следующим образом. При росте кластера площадь его боковой поверхности растет пропорционально высоте и радиусу, площадь основания — квадрату радиуса, поэтому большее значение удельной упругой энергии ε^{el} на границе кластера приводит к более значительным потерям энергии при росте радиуса, чем при росте высоты. Следовательно, при больших значениях ε^{el} высота растет быстрее, а радиус медленнее. Поэтому для кластеров шестиугольной формы, у которых высота больше, чем у круглых, по-видимому, первоначальная ориентация зародыша должна приводить к большему значению ε^{el} ($\varepsilon^{el} = 0.5 \text{ eV}$) по сравнению с кластерами круглой формы ($\varepsilon^{el} = 0.1 \text{ eV}$). В результате чего и получается разница в размерах кластеров разной формы, наблюдаемая в эксперименте [1].

Таким образом, в статье методом компьютерного моделирования кинетических процессов роста подповерхностных кластеров меди в свинце выявлено влияние удельной упругой энергии на границе раздела „кластер меди–свинец“ на размеры кластеров разной формы.

Соавтор Лубов М.Н. благодарен за финансовую поддержку проекту РФФИ № 14-02-01223.

Список литературы

- [1] Nagl C., Platzgummer E., Schmid M., Varga P., Speller S., Heiland W. // Phys. Rev. Lett. 1995. V. 75. N 6. P. 2976.
- [2] Siahaan T., Kurnosikov O., Swagten H.J.M., Koopmans B. // Phys. Rev. B. 2014. V. 90. P. 165419.
- [3] Куликов Д.В., Курносиков О., Сико М., Трушин Ю.В. // Письма в ЖТФ. 2009. Т. 35. В. 2. С. 8.
- [4] Kurnosikov O., Kulikov D.V., Kharlamov V.S., Swagten H.J.M., Trushin Yu.V. // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 05410931.
- [5] Kulikov D.V., Kurnosikov O., Kharlamov V.S., Trushin Yu.V. // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 267. P. 128.

- [6] Лубов М.Н., Трушин Ю.В. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. В. 2. С. 104.
- [7] Лубов М.Н., Куликов Д.В., Курносиков О., Трушин Ю.В. // Изв. РАН. Сер. Физ. 2014. Т. 78. № 6. С. 682.
- [8] Stepanyuk V.S., Bazhanov D.I., Baranov A.N., Hergert W., Dederichs P.H., Kirschner J // Phys. Rev. B. 2000. V. 62. P. 15 398.
- [9] Mironets O., Meyerheim H.L., Tusche C. et al. // Phys. Rev. Lett. 2008. V. 100. P. 096 103.
- [10] Kaxiras E. Atomic and Electronic Structure of Solids. Cambridge: Cambridge University Press, 2003. P. 198.
- [11] WebElements: the periodic table on the WWW <http://www.webelements.com/copper/>
- [12] WebElements: the periodic table on the WWW <http://webelements.com/lead/>